

Sinterverhalten von Verbunden aus nanokristallinem Zirkoniumdioxid

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Phys. Johannes Kanters
aus Krefeld

Berichterstatter:	Prof. Dr. Jürgen Rödel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Horst Hahn
Tag der Einreichung:	29. Oktober 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	21. Dezember 2000

Darmstadt 2000

D 17

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1997 bis Oktober 2000 im Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe des Fachbereichs der Material- und Geowissenschaft der Technischen Universität Darmstadt sowie im Zentralbereich Forschung und Vorausbildung der Robert Bosch GmbH in Gerlingen angefertigt.

Herrn Professor Dr. J. Rödel, dem Leiter des Fachgebiets, gilt mein besonderer Dank für die hervorragende und – trotz der Entfernung von Darmstadt nach Stuttgart – intensiven Betreuung sowie seine ständige Bereitschaft zu ausführlichen Fachgesprächen.

Herrn Professor Dr. H. Hahn vom Fachbereich Material- und Geowissenschaft danke ich für seine interessierte Begleitung der Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. U. Eisele von der Robert Bosch GmbH gilt mein herzlicher Dank für seine Betreuung in der täglichen Arbeit. Die zahlreichen Fachgespräche mit ihm waren außerordentlich wertvoll.

Herrn Dr. H. Böder danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit im Zentralbereich Forschung und Vorausbildung der Robert Bosch GmbH durchzuführen.

Bei Frau Dipl.-Ing. P. Kuschel, Herrn Dr. G. Scheying und Frau Dipl.-Ing. I. Wühl von der Robert Bosch GmbH sowie bei den Mitarbeitern des Instituts für Neue Materialien in Saarbrücken bedanke ich mich für die Synthese von Zirkondioxid-Pulver und dessen Weiterverarbeitung zu Folien und Pasten. Durch die freundliche Atmosphäre bei unserer Zusammenarbeit hat die Durchführung dieser Arbeit viel Spaß gemacht.

Mit der Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes konnte ich von April bis Juli 1999 einen Forschungsaufenthalt an der University of California in Santa Barbara, U.S.A., und der University of Washington, Seattle, U.S.A., durchführen. Den dortigen Lehrstuhlinhabern Professor Dr. R. McMeeking, Professor Dr. F. Lange und Professor Dr. R. Bordia danke ich herzlich für ihre wunderbare Diskussionsbereitschaft und Professor Dr. R. Bordia für die Möglichkeit zur Benutzung seiner Laboratorien.

Bei Frau Dipl.-Ing. P. Beil und Herrn Dipl.-Phys. W. Volz möchte ich mich herzlich für die Durchsicht des Manuskripts bedanken. Durch sie bleiben den Lesern dieser Arbeit allerdings einige lustige Wendungen der deutschen Sprache vorenthalten.

Schließlich danke ich all den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Robert Bosch GmbH und des Fachbereichs der Material- und Geowissenschaft, die mir bei der Durchführung und Diskussion von Analysen und Messungen sehr geholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Verwendete Abkürzungen und Symbole	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Literaturüberblick	4
2.1 Sintern: Einführung und Begriffe	4
2.1.1 Sinterprozesse	4
2.1.2 Diffusionsmechanismen	5
2.1.3 Charakterisierung von Mikrostrukturen	7
2.1.4 Sinterstadien	8
2.1.5 Kornumordnung	9
2.1.6 Sinterpfade	10
2.2 Modellierung des Sinterns	11
2.2.1 Diffusion von Defektstellen	11
2.2.1.1 Korngrenzdiffusion	12
2.2.1.2 Oberflächendiffusion	14
2.2.1.3 Intrinsische Korngrenzmobilität	14
2.2.2 Modellgefüge	15
2.2.3 Kontinuumsmechanischer Ansatz	15
2.2.4 Skalengesetze	17
2.2.5 Poren mit thermodynamischer Gleichgewichtsform . .	18
2.2.6 Sintern eines Gitters gleich großer Körner	21
2.2.6.1 Annahmen	21
2.2.6.2 Sinterspannung	22
2.2.6.3 Viskositäten	23
2.2.6.4 Kornwachstum	27
2.2.7 Freies Sintern	29
2.3 Sintern nanokristalliner Werkstoffe	30

2.3.1	Sintern bei niedrigen Temperaturen	30
2.3.2	Sinterpfade nanokristalliner Werkstoffe	30
2.4	Sintern von Verbunden	32
2.4.1	Technische Bedeutung	32
2.4.2	Wissenschaftliche Einführung	33
2.4.3	Kosintern einer dünnen, isotropen Platte	34
2.4.3.1	Materialgesetz	35
2.4.3.2	Kräfte- und Momentgleichgewicht	36
2.5	Zirkoniumdioxid	37
3	Experimentelle Methoden	38
3.1	Probenpräparation	38
3.1.1	Keramische Rohstoffe	38
3.1.2	Untersuchte Proben	39
3.1.3	Folienherstellung	39
3.1.4	Pastensynthese und -verarbeitung	40
3.1.5	Probengeometrie	40
3.1.6	Entbinderung	40
3.2	Stickstoffadsorption	41
3.3	Korngrößenmessung	42
3.4	Konventionelle Dilatometrie	43
3.5	Optische Dilatometrie	43
3.5.1	Funktionsweise	44
3.5.2	Auflösung	46
4	Theoretische Ergebnisse	48
4.1	Freies, isothermes Sintern	48
4.1.1	Parameterfreie Darstellung des Sinterpfades	48
4.1.2	Sinterpfade des verwendeten Sintermodells	51
4.1.3	Maximal erreichbare Sinterdichte	51
4.2	Skalenabhängigkeit der Sinterpfade	54
4.2.1	Wechsel von Kornwachstumsmechanismen	54
4.2.2	Kombinierter Einfluss von Korngröße und Sintertemperatur auf den Sinterpfad	57
5	Experimentelle Ergebnisse und Simulation	62
5.1	Simulation	62
5.2	Frei sinterndes, nanokristallines Zirkoniumdioxid	64
5.2.1	Probencharakterisierung	64
5.2.2	Verdichtung frei sinternder Proben und Anpassung der Simulation	68
5.2.3	Voraussage der Dichte frei sinternder Proben	71

5.3	Sintern von Verbunden	74
5.3.1	Charakterisierung der Verbunde	74
5.3.2	Gemessene und vorausberechnete Verdichtung und Krümmung	76
5.3.3	Sinter- und Verbundspannungen	78
6	Diskussion	82
6.1	Sinterverhalten von nanokristallinem Zirkoniumdioxid	82
6.1.1	Ermittelte Diffusionsdaten	82
6.1.2	Kornwachstum bei niedrigen Temperaturen	83
6.1.3	Vergleich von monoklinem ZrO_2 und 3Y-TZP	83
6.2	Sinterpfade	84
6.2.1	Gemeinsamkeiten von Sinterpfaden	84
6.2.2	Skalenabhängigkeit von Sinterpfaden	85
6.2.3	Heißostatisches Pressen	87
6.3	Lineare Beschreibung des freien, isothermen Sinterns	87
6.4	Mikrostrukturelle Modellannahmen	91
6.4.1	Gemessene und simulierte Verdichtungen	91
6.4.2	Gemessene und simulierte Korngrößen	92
6.4.3	Mikrostrukturelle Anisotropie	94
6.5	Grenzen des Modell-Ansatzes	95
6.5.1	Grenzen der kontinuumsmechanischen Beschreibung	95
6.5.2	Einfluss von Scherung	96
6.5.3	Abweichungen von thermodynamisch stabilen Poren-oberflächen	96
6.6	Anwendung des Sintermodells	97
6.6.1	Anpassung von Dehnungen und Dehnungsraten	97
6.6.2	Einfluss der Schwerkraft auf die Krümmung der Verbunde	98
6.6.3	Absolutwerte von Spannungen und Viskositäten	101
7	Zusammenfassung und Ausblick	103
7.1	Zusammenfassung	103
7.2	Ausblick	106
	Literaturverzeichnis	107

Abbildungsverzeichnis

2.1	Drei sinternde Körner	5
2.2	Diffusionswege	6
2.3	Sinterstadien	8
2.4	Definition des Dihedralwinkels	19
2.5	Abhängigkeit der reduzierten Sinterspannung von Dichte und Dihedralwinkel	23
2.6	Abhängigkeit der reduzierten Kompressionsviskosität und der reduzierten Scherviskosität von Dichte und Dihedralwinkel	25
2.7	Abhängigkeit der reduzierten Verdichtungsrate bei freiem Sintern von Dichte und Dihedralwinkel	26
2.8	Abhängigkeit der reduzierten Kornwachstumsrate von Dichte und Dihedralwinkel	28
2.9	Sinterpfade nanokristalliner Materialien in der Literatur	31
2.10	Definition der Dehnungen in einer dünnen Platte	35
3.1	Probengeometrie für die optische Dilatometrie	41
3.2	Prinzip der optischen Dilatometrie	44
4.1	Reduzierter Sinterpfad Σ des für die Simulationen verwendeten Modells	52
4.2	Sinterpfade nach dem für die Simulationen verwendeten Modell	53
4.3	Regime dominanter Kornwachstumsmechanismen	56
4.4	Sinterpfade für $Q_{\text{Verdichtung}} = Q_{\text{Kornwachstum}}$	59
4.5	Sinterpfade für $Q_{\text{Verdichtung}} > Q_{\text{Kornwachstum}}$	60
5.1	REM-Aufnahmen von Bruchflächen von Z18, Z59 und YZ29 im Anfangszustand	65
5.2	REM-Aufnahmen von Bruchflächen von YZS und ZP im Anfangszustand	66
5.3	Porenverteilung von Z18, Z59 und YZ29	67

5.4	Porenverteilung von YZS und ZP	68
5.5	Gemessene und simulierte Verdichtung von Z18 und Z59 . . .	69
5.6	Gemessene und simulierte Verdichtung von YZ29	70
5.7	Gemessene und vorausberechnete Verdichtung von YZ29 . . .	72
5.8	Gemessene und vorausberechnete Verdichtung von (a) YZS und (b) ZP.	73
5.9	Lichtmikroskopische Aufnahme vom Querschliff eines Verbun- des von YZS und ZP	75
5.10	Simulierte Verdichtung von frei sinterndem und kosinterndem ZP	76
5.11	Gemessene und simulierte Krümmung der Verbunde	77
5.12	Sinterspannung von frei sinterndem Substrat und frei sinter- der Dickschicht	79
5.13	Verbundspannungen in verschiedenen Ebenen des Verbundes	80
6.1	Diffusionskonstanten von undotiertem ZrO_2 und 3Y-TZP . .	84
6.2	Schwindung von YZS und ZP bei freiem, isothermem Sintern	89
6.3	Simulierte Sinterpfade für YZS und ZP im Vergleich zu den gemessenen Korngrößen.	93
6.4	Gemessene und simulierte Schwindungsraten von Z18, Z59 und YZ29	99
6.5	Gemessene und simulierte Schwindungsraten von YZS und ZP	100

Tabellenverzeichnis

2.1	Diffusionskonstanten und Exponenten der Korngrößenabhängigkeit für verschiedene Diffusionsmechanismen	18
3.1	Verwendete keramische Pulverrohstoffe	38
3.2	Untersuchte Proben	39
4.1	Fälle, für die Sinterpfade berechnet wurden.	58
5.1	Korngrößen der untersuchten Proben bei 70%TD	64
5.2	Parameter, die zur Simulation der in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 dargestellten Daten benutzt wurden.	71
5.3	Dichten von YZS und ZP zu Beginn der Simulation	75
6.1	Diffusionskonstanten für ZrO_2	90

Verwendete Abkürzungen und Symbole

Bezeichnung	Bedeutung
%TD	Prozent der theoretischen Dichte
α	Wärmeausdehnungskoeffizient
A	Kenngroße, die das freie, isotherme Sintern charakterisiert
B	Kenngroße, die das freie, isotherme Sintern charakterisiert
c	Defektstellenkonzentration
c_0	Defektstellenkonzentration unter einer ungekrümmten, unbelasteten Grenzfläche
δ_b	Dicke der Schicht, in der Korngrenzdiffusion stattfindet
δ_s	Dicke der Schicht, in der Oberflächendiffusion stattfindet
Δ	Abweichung zwischen simulierten und experimentellen Dehnungen und Krümmungen
\mathcal{D}	Ratenkonstante des Verdichtungsmechanismus
$\hat{\mathcal{D}}$	Ratenkonstante des Kornwachstumsmechanismus
D_b	Diffusionskonstante für Korngrenzdiffusion
D_b^0	präexponentieller Faktor von D_b
D_M^0	präexponentieller Faktor von M_b
D_p	Porendurchmesser
D_s	Diffusionskonstante für Oberflächendiffusion
D_s^0	präexponentieller Faktor von D_s
$\underline{\underline{\epsilon}}$	Dehnungstensor
ϵ_0	technische Dehnung der Mitte eines Verbundes in x - y -Richtung
ϵ^f	technische Dehnung einer frei sinternden Probe

Bezeichnung	Bedeutung
ϵ_r	technische Dehnung einer beliebigen Ebene im Verbund in x - y -Richtung
ϵ_z	technische Dehnung in z -Richtung
E_v	viskoser E-Modul
γ_b	spezifische Energie der Korngrenze
γ_s	spezifische Energie der Oberfläche
g	G/G_0
G	Korngröße
G_0	Korngröße in einem Referenzzustand mit der Dichte ρ_0
G_v	Scherviskosität
\tilde{G}_v	reduzierte Scherviskosität
\bar{h}	$(h_1 - h_2)/2$
h_i	Dicke der Schicht i in einem 2-Schichtverbund
\vec{j}	Diffusionsstromdichte
κ	Krümmung eines 2-Schichtverbundes
κ_b	Krümmung einer Korngrenze
κ_g	Krümmung einer Grenzfläche (Korngrenze oder Oberfläche)
κ_s	Krümmung einer Oberfläche
k	Boltzmannkonstante
K_v	Kompressionsviskosität
\tilde{K}_v	reduzierte Kompressionsviskosität
μ	h_1/h_2
m	Exponent, der die Korngrößenabhängigkeit der Kornwachstumsrate bestimmt
M_b	intrinsische Korngrenzmobilität
ν_v	viskoser Poissonkoeffizient
n	Exponent, der die Korngrößenabhängigkeit der Verdichtungsrate bestimmt
Φ	reduzierte freie Sinterrate
ω	Anteil der Korngrenzfläche, die mit Poren bedeckt ist
Ω	Volumen, das in einem Diffusionsschritt verschoben wird
$\hat{\Phi}$	reduzierte Kornwachstumsrate
P	relativer Beitrag der Oberflächendiffusion an der Kornwachstumsrate
Q_b	Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion
Q_M	Aktivierungsenergie für intrinsische Korngrenzmobilität

Bezeichnung	Bedeutung
Q_s	Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion
ρ	Dichte als Bruchteil der spezifischen Dichte
ρ_0	Dichte in einem Referenzzustand, hier: 70%TD
ρ_{max}	bei beliebig langem Sintern maximal erreichbare Dichte
r_b	Radius eines kreisförmigen Sinterhalses
Σ	reduzierter Sinterpfad
$\underline{\underline{\sigma}}$	Spannungstensor
$\underline{\underline{\sigma}}'$	Tensor des deviatorischen Anteils von $\underline{\underline{\sigma}}$
σ_m	isostatischer Anteil von $\underline{\underline{\sigma}}$
σ_n	Spannung senkrecht auf eine Korngrenze
σ_r	Verbundspannung
σ_s	Sinterspannung
$\tilde{\sigma}_s$	reduzierte Sinterspannung
S	Verhältnis der Ratenkonstanten von Oberflächendiffusion und intrinsischer Korngrenzmobilität
S_c	Wert von S , bei dem D_s und M_b gleichermaßen die Kornwachstumsrate beeinflussen
Θ	„Master Sintering Curve“
T	Temperatur
z	Koordinate senkrecht zur Verbundebene
Probenbezeichnungen:	
YZ29	Substrat aus 3Y-TZP (Charge AMR1 der Firma ADVANCED MATERIALS RESOURCES)
YZ5	Substrat aus 3Y-TZP (Charge AMR2 der Firma ADVANCED MATERIALS RESOURCES)
Z18	Substrat aus undotiertem ZrO_2 (IZC0 des INSTITUTS FÜR NEUE MATERIALIEN)
Z59	Substrat aus undotiertem ZrO_2 (VP der Firma DEGUSSA)
ZP	Paste aus undotiertem ZrO_2 (VP der Firma DEGUSSA) und daraus hergestellte Proben und Dickschichten

Kapitel 1

Einleitung

Keramische Sinterwerkstoffe dienen als Funktionsträger in unterschiedlichsten Anwendungen. Ihre Funktionen werden in Werkstoffverbunden miteinander kombiniert, beispielsweise in Lambda-Sonden, Festelektrolyt-Brennstoffzellen, Piezo-Aktoren, Mikrohybridsubstraten und keramischen Kondensatoren. Lambda-Sonden und Festelektrolyt-Brennstoffzellen bestehen aus elektronisch leitfähigen Elektroden und dotiertem Zirkoniumdioxid als sauerstoffleitendem Werkstoff. Lambda-Sonden in Planarbauweise besitzen ferner metallische Heizer, die durch Aluminiumoxid vom Zirkoniumdioxid isoliert werden.

Üblicherweise werden die Materialien als pulverförmige Rohstoffe mit organischen Hilfsstoffen zu Dispersionen verarbeitet, aus denen sich die Verbundstrukturen aufbauen lassen. Nachdem die organischen Bestandteile in der *Entbinderung* wieder entfernt wurden, liegt der Verbund als mehrlagige, poröse Pulverpackung vor, die durch eine Wärmebehandlung, das *Kosintern*, zu einem kompakten Bauteil verdichtet wird.

Die verwendeten Pulver besitzen üblicherweise Teilchengrößen zwischen einigen 100 nm und einigen μm . Zunehmend werden aber auch Pulver mit Teilchengrößen unter 100 nm verfügbar. Solche Pulver werden *nanoskalig* oder – als kristalline Werkstoffe – *nanokristallin* genannt.

Die Motivation für die vorliegende Arbeit besteht darin, durch die Verwendung nanoskaliger Rohstoffe den technischen Nutzen von Verbunden zu erweitern.

Herkömmliches Zirkoniumdioxid zur Verwendung in Lambda-Sonden wird bei 1400°C gesintert. Die vorliegende Arbeit untersucht nanokristallines Zirkoniumdioxid, das bereits bei 1000°C drucklos verdichtet werden kann. Das

ermöglicht das Kosintern mit Werkstoffen, die den herkömmlichen Sinter-temperaturen nicht standhalten. Zum Beispiel können Perowskite gassen-sitive Funktionsschichten für Kohlenwasserstoff-Sensoren bilden, zersetzen sich aber bei etwa 1200°C.

Bei der Herstellung von Verbunden ist das Kosintern kritisch, wenn die Schichten unterschiedlich schnell verdichten. Dann entstehen mechanische Verbundspannungen, die zu Rissinitiierung und -ausbreitung und damit zum Bauteilversagen führen können, wenn sie die Festigkeitsgrenzen der Schichten überschreiten [Ho95, Hil96, Cai97a]. Diese Spannungen sind umso größer, je feiner das Gefüge ist.

Die vorliegende Arbeit untersucht das Sintern nanokristalliner Werkstoffe und die beim Kosintern auftretenden Verbundspannungen.

Verbundspannungen sind nicht direkt messbar. Die durch sie verursachten Verformungen sind einfacher zu bestimmen. Für eindimensional strukturierte Schichtverbunde bestehen diese Verformungen in der Schwindung und der Krümmung des Verbundes.

Eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand in der Auslegung und dem Aufbau einer Messapparatur zur Bestimmung von Schwindung und Krümmung kosinternder Schichtverbunde.

Aus den Verformungen lassen sich die Verbundspannungen ermitteln, wenn die Werkstoffeigenschaften bekannt sind, die das Verhalten der Verbund-schichten unter Last bestimmen. Diese Werkstoffeigenschaften können durch eine Messung der Verformungen unter einer bekannten, von außen aufgebracht Last bestimmt werden [Cai97a]. Diese Methode beeinflusst jedoch selber die zu messenden Werkstoffeigenschaften. Da eine Messprobe durch die aufgebrachte Last üblicherweise eine andere Verformungsgeschichte erfährt als im Verbund, sind die Ergebnisse der Messung nicht ohne weiteres auf die Schicht im Verbund übertragbar.

Die vorliegende Arbeit bestimmt die Werkstoffeigenschaften kosinternder Verbunde durch Simulation der Prozesse, die zu den beobachteten Verformungen der Verbunde führen.

Die Werkstoffeigenschaften sinternder Körper werden wesentlich von ihrer Mikrostruktur bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird daher die mikrostrukturelle Entwicklung nanokristalliner Körper beim Sintern untersucht. Die bislang veröffentlichten, experimentellen Ergebnisse beschreiben eine sehr uneinheitliche Entwicklung der Mikrostruktur.

Ein möglicher Grund dafür besteht in der schwierigen Dispergierung feiner Pulver, die üblicherweise Agglomerate enthalten. Bei unzureichender Dispergierung beeinflussen diese Agglomerate das Sinterverhalten des Werkstoffs. Bei der Erforschung nanokristalliner Werkstoffe und bei der Abschätzung ihrer technologischen Potenziale stellt sich die Frage, welche mikrostrukturelle Entwicklung bei einem Sinterkörper aus gut dispergierten, nanokristallinen Rohstoffen zu erwarten ist.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie die mikrostrukturelle Entwicklung eines kristallinen Sinterkörpers von der Feinheit seiner Pulverrohstoffe abhängt.

Dieser Untersuchung liegt ein kontinuumsmechanisches Sintermodell zugrunde, das die Verformung und die mikrostrukturelle Entwicklung eines Körpers unter komplexer Beanspruchung beschreibt, wie sie in Schichtverbunden auftritt [Svo94, Rie94a, Rie94b, Rie93].

Um die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Verformungen beschreiben zu können, muss das Sintermodell an nanokristallines Zirkondioxid und die experimentellen Bedingungen angepasst werden.

Dazu werden unter anderem die Materialeigenschaften, die in das Modell eingehen, aber unzureichend bekannt sind, so variiert, dass die simulierten Schwindungen sinternder Proben mit den gemessenen möglichst gut übereinstimmen.

Wünschenswert ist, dass durch Simulation des Kosinterns nicht nur Verbundspannungen nachvollzogen, sondern auch Wege zu ihrer Verminderung durch eine geeignete Wahl von Temperaturprogrammen, Schichtdicken, Gründichten oder Korngrößen einfach und schnell getestet werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten kosinternder Verbunde bei unterschiedlichen Sinterbedingungen vorausberechnet, mit Messdaten verglichen und die auftretenden Spannungen analysiert.

Kapitel 2

Grundlagen und Literaturüberblick

2.1 Sintern: Einführung und Begriffe

2.1.1 Sinterprozesse

Sintern bezeichnet die Verdichtung einer porösen Pulverpackung unter Wärmebehandlung. Die Oberfläche eines porösen Körpers besitzt eine spezifische Energie, die zur freien Enthalpie des Sinterkörpers entscheidend beiträgt. Die thermodynamische Triebkraft des Sinterns resultiert daraus, dass durch die Verdichtung eines porösen Körpers die Oberfläche und damit die freie Enthalpie des Körpers verringert wird. Die Triebkraft wird allerdings dadurch vermindert, dass gleichzeitig mit der Verringerung der Oberfläche die Fläche der *Korngrenzen*, die Kontaktfläche zwischen den Körnern, zunimmt. Auch diese Grenzfläche trägt zur freien Enthalpie des sinternden Körpers bei. Sowohl die Oberfläche als auch die Korngrenzfläche verringern sich, indem sich das Gefüge vergrößert, die Korngröße also zunimmt. *Kornwachstum* begleitet daher gewöhnlich das Sintern.

Ein Sinterkörper reagiert auf die Triebkraft mit einer Änderung der Mikrostruktur durch atomare Diffusion, viskoses Fließen oder Versetzungsgleiten. Da diese Prozesse bei Raumtemperatur nicht genügend schnell ablaufen, muss das Material zum Sintern erhitzt werden. Sintern kommt also nur für solche Systeme in Frage, die temperaturstabil sind. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich im Folgenden auf diffusive Prozesse, die für das Sintern von Körpern aus Zirkoniumdioxid entscheidend sind.

Unterschiedliche Diffusionsmechanismen führen zu Verdichtung und

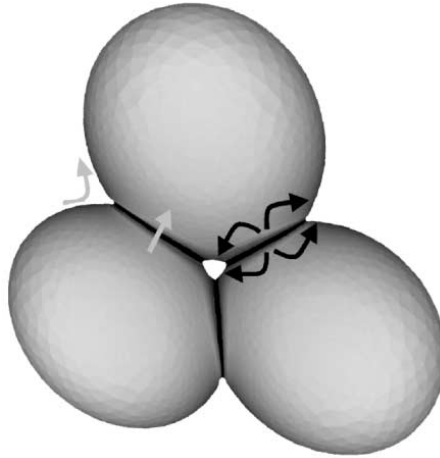


Abbildung 2.1: Drei sinternde Körner. Diffusionsflüsse von der Korngrenze (schwarz) zur Oberfläche (schwarze Pfeile) führen zu Verdichtung, solche von kleineren Körnern zu größeren (graue Pfeile) zu Kornwachstum.

Kornwachstum. Abb. 2.1 gibt ein Beispiel für Diffusionsflüsse zwischen drei sich berührenden Körnern. Verdichtung kommt zustande, wenn Material von den Korngrenzen weg zu der Kornoberfläche transportiert und über diese verteilt wird (schwarze Pfeile). Dabei nähern sich die Körner aneinander an. Kornwachstum entsteht durch Materialtransport von kleineren zu größeren Körnern, bis die kleineren verschwunden sind, während die größeren an Volumen gewonnen haben (graue Pfeile).

2.1.2 Diffusionsmechanismen

Der diffusive Materialtransport, der bei der Verdichtung eines Sinterkörpers eine Rolle spielt, kann über verschiedene Wege führen. Diese sind in Abb. 2.2(a) durch nummerierte Pfeile dargestellt. Die Abbildung zeigt einen Schnitt durch zwei Körner, die durch eine Korngrenze voneinander getrennt sind, sowie angrenzende Poren.

Von der Korngrenze zur Oberfläche kann Material entlang der Korngrenze (*Korngrenzdiffusion*, Pfeile 1 in Abb. 2.2(a)) und durch das Volumen des Korns (*Volumendiffusion*, Pfeile 2) fließen. Diese zwei Mechanismen laufen parallel und unabhängig voneinander ab. Wenn ein Mechanismus deutlich schneller als der andere ist, wird die Kinetik der Verdichtung durch den schnelleren bestimmt.

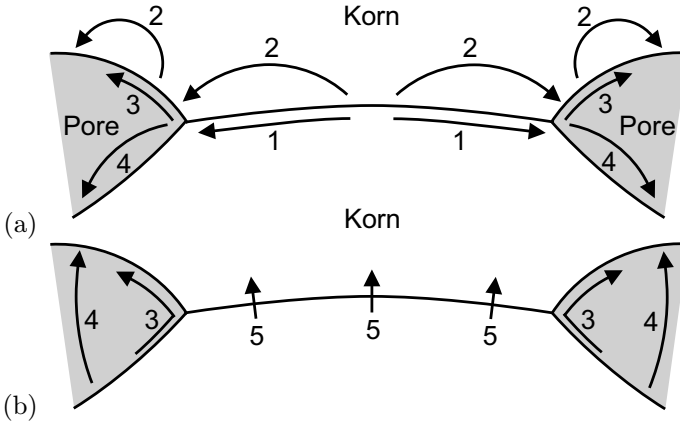


Abbildung 2.2: Diffusionswege, die (a) bei der Verdichtung eines Sinterkörpers und (b) beim Kornwachstum eine Rolle spielen. Pfeil 1 stellt Korngrenzdiffusion dar, Pfeil 2 Volumendiffusion, Pfeil 3 Oberflächendiffusion, Pfeil 4 Gasphasendifusion und Pfeil 5 die Diffusion, die zur intrinsischen Korngrenzmobilität führt.

Die Verteilung des Materials auf der Oberfläche geschieht entlang der Oberfläche (*Oberflächendiffusion*, Pfeile 3), durch Volumendiffusion (Pfeile 2) und durch Verdampfung und Kondensation (*Gasphasendifusion*, Pfeile 4). Auch hier laufen die Mechanismen parallel und unabhängig voneinander ab.

Die Diffusionswege, die beim Kornwachstum eine Rolle spielen, sind in Abb. 2.2(b) dargestellt.

Von einem Korn zu einem anderen kann Material senkrecht durch die Korngrenze fließen (Pfeile 5). Das bewirkt eine *intrinsische Korngrenzmobilität*, durch die sich die Korngrenze verschiebt. Haften Poren am Rand der Korngrenze, so müssen sie sich mit der Korngrenze bewegen. Dies geschieht durch die Verteilung der Materie über die Oberfläche durch Oberflächendiffusion (Pfeile 3) oder Gasphasendifusion (Pfeile 4). Die Diffusionsflüsse durch die Korngrenze und über die Oberfläche bedingen sich gegenseitig. Der langsamere Prozess bestimmt die Kinetik des Kornwachstums.

In Kristallen mit ionischer Bindung besitzen die Diffusionsstromdichten der Kationen und der Anionen ein stöchiometrisches Verhältnis. Diffundiert eine Spezies schneller als eine andere, so baut sich eine Raumladung auf, die die Diffusion der schnelleren Spezies im Vergleich zum ungeladenen Kristall verlangsamt und die Diffusion der langsameren Spezies beschleunigt. Die Sinter- und Kornwachstumsraten werden im Wesentlichen von der Dif-

fusionsrate der langsameren Spezies auf ihrem schnellsten Diffusionsweg bestimmt.

Sintertriebkraft, Diffusionsströme und die daraus folgenden Änderungen des Sinterkörpers hängen von seiner Mikrostruktur ab. Zur Untersuchung des Sinterns muss zunächst die Mikrostruktur des Sinterkörpers geeignet beschrieben werden.

2.1.3 Charakterisierung von Mikrostrukturen

Die Beschreibung einer Mikrostruktur kann auf verschiedenen Ebenen geschehen, die sich in der Anzahl der charakterisierenden Parameter, der Komplexität der beschriebenen Phänomene und dem Rechenaufwand zur Simulation der beschriebenen Phänomene unterscheiden.

Die genaueste Beschreibung ist eine quasi-atomistische, in der zu jedem Punkt innerhalb eines sinternden Körpers Elementkonzentrationen, Phase, Defektstellenkonzentrationen und gegebenenfalls weitere Eigenschaften, je nach untersuchter Fragestellung, bekannt sind. Eine solche Charakterisierung ermöglicht eine umfassende Beschreibung mikrostruktureller Phänomene.

Zu einer solch umfassenden Beschreibung fehlt im Allgemeinen aber die notwendige Kenntnis der im Einzelnen ablaufenden Prozesse und der Details eines Gefüges. Die Kenntnis der Form jedes einzelnen Korns ist normalerweise weder durch Messungen möglich, noch nötig, denn unabhängig von Unterschieden in den Details der Mikrostruktur zeigen gleich hergestellte Proben das gleiche makroskopische Verhalten. Die Vielzahl der die Mikrostruktur beschreibenden Parameter kann daher verringert werden. Dazu werden statistische Größen, wie die mittlere Korngröße, die mittlere Koordinationszahl der Körner oder die Porosität, eingeführt.

Eine weitere Vereinfachung der Gefügebeschreibung ergibt sich aus der Annahme einer einfachen Anordnung von Körnern, wie beispielsweise einer statistisch dichten Verteilung oder eines Gitters von gleich großen und gleich geformten Körnern. Mit der Annahme solcher Statistiken oder Symmetrien lässt sich das Sintern auf das Verhalten einer Korngrenze oder eines Korns reduzieren. Beispielsweise wird in dem Sintermodell, das in der vorliegenden Arbeit genutzt wird, ein Gitter gleich großer und gleich geformter Körner angenommen (Kap. 2.2.6).

Beim Übergang zu nanoskaligen Gefügen ist es sinnvoll, Gefüge zu vergleichen, die sich nur in ihrer Korngröße unterscheiden. Daher wird in dieser Arbeit zwischen der *Skalierung* (insbesondere der Korngröße) des Gefüges und seiner *Morphologie*, die die weiteren geometrischen Eigenschaften des Gefüges zusammenfasst, unterschieden.

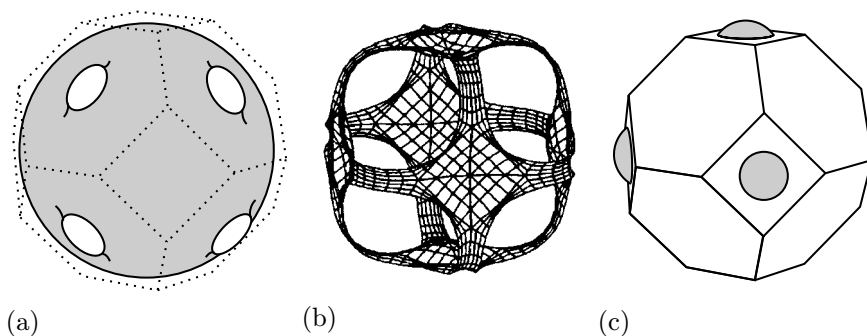


Abbildung 2.3: Sinterstadien für das in Kap. 2.2.6 beschriebene Modellgefüge. (a) Anfangs-, (b) mittleres, (c) Endstadium. Kornoberflächen sind grau bzw. als Gitter dargestellt, Sinterhalse und Korngrenzen dagegen weiß bzw. als Löcher.

2.1.4 Sinterstadien

Während des Sinterns werden verschiedene Sinterstadien durchlaufen, die durch unterschiedliche Korn- und Porenformen gekennzeichnet sind. In Abb. 2.3 sind beispielhaft Modellgefüge skizziert, die im Sintermodell der vorliegenden Arbeit angenommen werden (siehe Kap. 2.2.6).

Geht man von einer porösen Packung eines kristallinen Pulvers, einem sogenannten *Grünkörper*, aus, so bilden sich im *Anfangsstadium* des Sinterns erste Kontakte zwischen den Körnern. Diese *Sinterhalse* sind in Abb. 2.3(a) weiß dargestellt. Durch Verteilung von Materie über die Oberfläche werden die Körner so umgestaltet, dass sich die Krümmungen an jedem Punkt der Oberfläche angleichen. Wenn eine gleichmäßige Krümmung erreicht ist, beginnt das *mittlere Sinterstadium*. Dieses zeichnet sich ferner dadurch aus, dass die Poren miteinander verbunden sind und so ein offenes Netzwerk bilden. Das Netz in Abb. 2.3(b) gibt die gleichmäßig gekrümmte Kornoberfläche wieder. Korngrenzen, die aus den Sinterhälsen gewachsen sind, sind als Löcher frei gelassen. Bei höherer Dichte nähern sich die Körner so weit aneinander an, dass die Verbindungen des Porennetzwerks geschlossen werden. Übrig bleiben voneinander getrennte, geschlossene Poren. Während des *späten Sinterstadiums*, das auch *Endstadium* genannt wird, verkleinern sich auch diese Poren, die in Abb. 2.3(c) grau wiedergegeben sind.

2.1.5 Kornumordnung

Kornumordnung beschreibt die Veränderung einer Mikrostruktur durch Gleiten von Körnern aufgrund von Kräften, die nicht parallel zur Verbindungslinie zwischen den Körnern wirken. Größere Poren, wie es sie besonders im Anfangsstadium des Sinterns gibt, können sich durch die Umlagerung der Körner verkleinern. Kornumordnung kann dadurch zu einer Erhöhung der Koordinationen zwischen den Körnern und damit zu einer besseren Verdichtung führen [Arz82].

Wegen ihrer einfacheren experimentellen Zugänglichkeit wurden in der Literatur einige niedrig koordinierte Systeme, beispielsweise zweidimensionale Anordnungen von Kupferkugeln [Pet76] oder Glaskugeln [Exn75] untersucht. Es wurden anfänglich dichtere, hochkoordinierte Bereiche beobachtet, die schnell verdichten, während sich dazwischen gelegene Poren vergrößern. Diese Poren, so wurde diskutiert, können erst geschlossen werden, nachdem die Korngröße durch Kornwachstum annähernd die Größe der Poren erreicht [Lan99]. Nach dieser Vorstellung behindert Kornwachstum nicht die Verdichtung, sondern ermöglicht sie erst.

Dagegen wurde für kompakte Sinterkörper aus CeO_2 und Y_2O_3 mit niedrigen Gründichten zwischen 18%TD und 42%TD und Korngrößen zwischen 15 nm und 200 nm einheitlich festgestellt, dass durch Verdichtung auf etwa 45%TD die Breite der Porengrößenverteilung abnimmt und die Porengrößen eine Verteilung annehmen, die nur von der Dichte und nicht von Korngröße, Material und Sintergeschichte abhängt [Che96b], was darauf hindeutet, dass sich auch größere Poren schließen. Dieser Effekt ist umso deutlicher, je feiner das Gefüge ist [Che96b].

Die Ursache für die Diskrepanz zu den Ergebnissen an zweidimensionalen Anordnungen von Körnern liegt neben der Korngröße der Proben womöglich an den unterschiedlichen untersuchten Mikrostrukturen. In kompakten Werkstoffen haben die Körner nicht nur in einer Ebene Möglichkeiten, weitere Kontakte zu Nachbarkörnern auszubilden, sondern über alle Raumwinkel hinweg. Gerade diskusförmige Poren, wie sie in nanokristallinen Gefügen vorkommen [All96], können sich im Innern kompakter Körper schließen, nachdem sich zwei Körner über den kürzeren Durchmesser hinweg berühren, während dies für ähnlich große Poren in zweidimensionalen Gefügen oder an der Oberfläche eines kompakten Körpers nicht möglich ist.

Kornumordnung führt demnach zu einer Homogenisierung kompakter Gefüge.

2.1.6 Sinterpfade

Sinterpfade stellen die Entwicklung eines mikrostrukturellen Parameters als Funktion eines anderen dar. Verschiedene Aussagen können damit bestätigt werden. Burke *et al.* [Bur80] zeigten zum Beispiel mit einem Diagramm der spezifischen Oberfläche als Funktion der Dichte, dass die Dotierung von Al_2O_3 mit MgO die Porenmobilität nicht beeinflusst. Ähnlich argumentierten Shaw und Brook [Sha86] durch eine Darstellung der Korngrenzfläche als Funktion der Dichte, dass die Korngrenzmobilität von Al_2O_3 durch Hinzufügen von MgO so herabgesetzt wird, dass Poren nicht im Innern der Körner eingeschlossen werden. Yan [Yan81] und Handwerker *et al.* [Han84] charakterisierten die Sinterpfade in einem Diagramm der Korngröße als Funktion der Dichte mit einem Kornwachstumsparameter.

In dem Raum, den zwei mikrostrukturelle Parameter aufspannen, lassen sich nicht nur die Entwicklung eines sinternden Körpers angeben, sondern auch Bereiche, in denen bestimmte Sintermechanismen eine Rolle spielen. Eine solche Darstellung wird im Folgenden *Mechanismenkarte* genannt. Brook [Bro69] untersuchte in einer Mechanismenkarte von Porengröße und Korngröße die Bedingungen, unter denen die Oberflächendiffusion das Kornwachstum kontrolliert, und wie diese Bedingungen durch Dotierung beeinflusst werden. Harmer [Har84] kombinierte Yans Sinterpfade [Yan81] und eine Mechanismenkarte, ähnlich der von Brook [Bro69], um den Effekt der Dotierung von Al_2O_3 mit MgO zu untersuchen. In diesem kombinierten Diagramm konnten Übergänge von einem relevanten Sintermechanismus zu einem anderen und der Zeitpunkt, an dem sich Poren von den Korngrenzen lösen, dargestellt werden.

Die Darstellung der Korngröße als Funktion der Dichte gibt die gegenseitigen Einflüsse von Verdichtung und Kornwachstum am deutlichsten wieder. Im Folgenden wird unter einem Sinterpfad daher entweder die Korngröße als Funktion der Dichte oder die Korngröße, normiert auf die Korngröße bei 70%TD, als Funktion der Dichte verstanden.

Gupta [Gup72] stellte Sinterpfade verschiedener polykristalliner Gefüge mit mikrometergroßen Körnern zusammen und fand Korngrößen, die sich zwischen 70%TD und 90%TD um einen Faktor 2–5 vergrößern. Cameron und Raj [Cam88] berichteten für Al_2O_3 mit $0,7\text{ }\mu\text{m}$ anfänglicher Korngröße flache Sinterpfade bis 90%TD und starkes Kornwachstum bei höheren Dichten. Ostrowski und Rödel [Ost99] erhielten das gleiche Ergebnis für Al_2O_3 mit anfänglichen Korngrößen von $1,0\text{ }\mu\text{m}$ und $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Sie fanden keinen Einfluss der Korngröße auf die Sinterpfade oder auf die Dichteabhängigkeit des Elastizitätsmoduls.

In Kap. 2.2.4 ist aber gezeigt, dass verschiedene Sintermechanismen sich auch in ihrer Korngrößenabhängigkeit unterscheiden. Damit hängt im Allgemeinen auch Form der Sinterpfade von der Korngröße ab.

2.2 Modellierung des Sinterns

Ein Modell des Sinterns unter komplexen Spannungszuständen lässt sich aufstellen, wenn man neben den in Kap. 2.1.2 beschriebenen Diffusionsmechanismen die Mikrostruktur des sinternden Gefüges kennt oder abschätzt. Dann lassen sich die Diffusionsgleichungen, die in Kap. 2.2.1 vorgestellt werden, für die Mikrostruktur lösen. Verschiedene Mikrostrukturen, zu denen Sintermodelle aufgestellt worden sind, werden in Kap. 2.2.2 vorgestellt. Einige mikrostrukturelle Annahmen, die die Lösung der Diffusionsgleichungen vereinfachen, werden in Kap. 2.2.3 bis 2.2.5 vorgestellt. Auf diese Vereinfachungen baut auch das für die vorliegende Arbeit benutzte Modell (Kap. 2.2.6). Doch auch ohne detaillierte mikrostrukturelle Annahmen lassen Modelle quantitative Aussagen über das Sinterverhalten zu, wenn die Sinterbedingungen auf freies Sintern eingeschränkt werden, bei dem der Sinterkörper sich ausschließlich unter der Sintertriebkraft verformt (Kap. 2.2.7).

2.2.1 Diffusion von Defektstellen

Sintern kommt durch atomare Diffusion von Defektstellen zustande. Diese Diffusion wird durch einen Gradienten des chemischen Potentials der diffundierenden Spezies hervorgerufen. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt den Diffusionsstrom:

$$\vec{j} = -\frac{D}{\Omega} \vec{\nabla} c. \quad (2.1)$$

\vec{j} = Stromdichtevektor als Anzahl der Defektstellen, die pro Zeiteinheit durch eine normale Flächeneinheit diffundieren.

D = Diffusionskonstante der Defektstelle

Ω = in einem Diffusionsschritt verschobenes Volumen

$\vec{\nabla}$ = Gradientoperator

c = Konzentration als Mole Defektstellen pro Mol Sinterkörper

Es beschreibt eine Proportionalität zwischen der Diffusionsrate \vec{j} und der Triebkraft $\vec{\nabla} c$.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion lässt sich nach Arrhenius durch

$$D = D^0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Q = Aktivierungsenergie des Diffusionsmechanismus

k = Boltzmannkonstante

T = Temperatur

D^0 = präexponentieller Faktor von D

beschreiben.

Wenn die Defektstellen Leerstellen sind und sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden, so ist ihre Konzentration unter einer Grenzfläche mit der Krümmung κ_g , auf die eine Normalspannung σ_n wirkt:

$$\begin{aligned} c &= c_0 \exp\left(-\frac{(\sigma_n + \gamma\kappa_g) \Omega}{kT}\right) \\ &\approx c_0 \left(1 - \frac{(\sigma_n + \gamma\kappa_g) \Omega}{kT}\right). \end{aligned} \quad (2.3)$$

c_0 = Defektstellenkonzentration an einer ungekrümmten Grenzfläche
ohne äußere Spannung

γ = spezifische Energie der Grenzfläche

κ_g = Krümmung der Grenzfläche

σ_n = auf die Grenzfläche des Festkörpers aufgebraute Normalspannung

Im zweiten Schritt in Gl. 2.3 wurde berücksichtigt, dass üblicherweise $(\sigma_n + \gamma\kappa_g) \Omega/(kT) \ll 1$ gilt. Die Krümmung κ_g ist positiv für konvexe Grenzflächen und gleich $1/R_1 + 1/R_2$, wenn R_1 und R_2 die Hauptkrümmungen sind. Für einen Zylinder mit dem Radius R ergibt sich $\kappa_g = 1/R > 0$ und für eine Kugel mit Radius R $\kappa_g = 2/R > 0$.

Setzt man Gl. 2.3 in Gl. 2.1 ein, so ergibt sich der Diffusionsstrom von Leerstellen entlang einer Grenzfläche zu:

$$\vec{j} = Dc_0 \vec{\nabla} \left(\frac{\sigma_n + \gamma_s \kappa_g}{kT} \right). \quad (2.4)$$

Ist die Anzahl der Gitterplätze konstant, so sind der Materialfluss und der Fluss \vec{j} der Leerstellen betragsgleich, aber einander entgegengesetzt. Findet die Diffusion über Zwischengitterplätze statt, so muss das Vorzeichen von \vec{j} vertauscht werden, um den positiven Materialtransport zu bezeichnen. In beiden Fällen erfolgt der Materialtransport von Bereichen hohen Drucks zu Bereichen niedrigen Drucks und so, dass die Krümmung der Grenzflächen vermindert wird.

2.2.1.1 Korngrenzdiffusion

Auf die Oberfläche eines Korns wirkt kein Normaldruck. Unmittelbar darunter liegt nach Gl. 2.3 eine Defektstellenkonzentration

$$c_s = c_0 \exp\left(-\frac{\gamma\kappa_s \Omega}{kT}\right) \quad (2.5)$$

vor, wobei κ_s die Krümmung der Oberfläche bezeichnet. Körner können an der Korngrenze eine Normalenspannung aufeinander ausüben. Die Defektstellenkonzentration unmittelbar unter der Korngrenze ist nach Gl. 2.3:

$$c_b = c_0 \exp\left(-\frac{\sigma_n \Omega}{kT}\right). \quad (2.6)$$

Hier wurde die Krümmung von Korngrenzen vernachlässigt.

Am Rand der Korngrenze muss bei endlichen Diffusionsflüssen die Konzentrationsverteilung stetig sein:

$$c_s = c_b. \quad (2.7)$$

Einsetzen von Gl. 2.5 und Gl. 2.6 liefert die Spannung, die senkrecht auf den Rand einer Korngrenze wirkt:

$$\sigma_n = \gamma_s \kappa_s. \quad (2.8)$$

Der Gradient der Normalenspannung entlang der Korngrenze bewirkt den Massetransport von der Korngrenze zur Kornoberfläche, der zur Annäherung der Körner zueinander und damit zur Verdichtung des Gefüges führt. Nimmt man an, dass die Korngrenzen kreisförmig sind, senkrecht auf die Verbindungslinie zwischen den Mittelpunkten zweier Körner stehen und dass sich die Körner mit der Geschwindigkeit u_n einander annähern, so sind die Ströme der Korngrenzdifffusion gerade so groß, dass sie das Material von der Mitte der Korngrenze nach außen transportieren und damit proportional zum Abstand r vom Mittelpunkt der Korngrenze. Die Lösung der Diffusionsgleichung Gl. 2.4 auf der Korngrenze liefert die radiale Verteilung der Normalenspannung $\sigma_n(r)$, die auf die Korngrenzen wirkt [McM92, Rie94a]:

$$\sigma_n(r) = \gamma_s \kappa_s + \frac{kT}{6\Omega\delta_b D_b} u_n (r_b^2 - r^2). \quad (2.9)$$

r_b = Radius der Korngrenze

δ_b = Dicke der Schicht, in der Korngrenzdifffusion stattfindet

D_b = Diffusionskonstante der Defektstellen, die die Korngrenzdifffusion bestimmen

Die Diffusionsströme sind nach Gl. 2.4 proportional zu r . Für andere Korngeometrien, insbesondere für das Endstadium des Sinterns, in dem die Korngrenzen nicht mehr rund sind, lässt sich die Diffusionsgleichung im Allgemeinen nur numerisch lösen [Rie94b].

2.2.1.2 Oberflächendiffusion

Unter der Annahme, dass T und γ_s konstant sind, vereinfacht sich Gl. 2.4 zu:

$$\vec{j} = \frac{D_s c_0 \gamma_s}{kT} \vec{\nabla} \kappa_s. \quad (2.10)$$

D_s = Diffusionskoeffizient der Defektstellen, die die Oberflächendiffusion bestimmen

Hier wurde berücksichtigt, dass senkrecht auf die Oberfläche keine Spannung wirkt. Die Dicke der Schicht, in der Oberflächendiffusion stattfindet, wird im Folgenden mit δ_s bezeichnet.

Die Diffusionsgleichungen Gl. 2.9 und Gl. 2.10 lassen sich für eine gegebene Mikrostruktur und für verschiedene Randbedingungen, etwa von außen aufgebrachte Kräfte, lösen.

2.2.1.3 Intrinsische Korngrenzmobilität

Im Innern zweier sphärischer Körner der Größen G_1 und $G_2 > G_1$ herrscht aufgrund ihrer Oberflächenspannung ein Druck von $2\gamma_s/G_1$ und $2\gamma_s/G_2 < 2\gamma_s/G_1$. Berühren sie sich, so besitzt die Korngrenze zwischen ihnen eine Krümmung κ_b , um die Druckdifferenz auszugleichen, wie Abb. 2.2(b) in Kap. 2.1.2 zeigt. Das größere Korn, das in Abb. 2.2(b) oberhalb der Korngrenze dargestellt ist, besitzt eine konkave und das kleinere Korn eine konvexe Korngrenzfläche. Über der Dicke δ_b der Korngrenze ändert sich die Krümmung von $-\kappa_b$ zu κ_b , was einem Gradienten von $2\kappa_b/\delta_b$ entspricht. Nach Gl. 2.4 ergibt das eine Diffusionsstromdichte

$$j = -\frac{D}{\Omega} c_0 \cdot \frac{2\gamma_b \kappa_b \Omega}{\delta_b kT}, \quad (2.11)$$

senkrecht zur Korngrenze. Die Korngrenze verschiebt sich dadurch mit einer Geschwindigkeit

$$\begin{aligned} v_b &= -\Omega \cdot j \\ &= D \cdot c_0 \cdot \frac{\Omega}{\delta_b kT} \cdot 2\gamma_b \kappa_b \\ &= M_b \cdot 2\gamma_b \kappa_b \end{aligned} \quad (2.12)$$

auf das kleinere Korn zu. Für die intrinsische Korngrenzmobilität M_b gilt:

$$M_b = D \cdot c_0 \cdot \frac{\Omega}{\delta_b kT}. \quad (2.13)$$

2.2.2 Modellgefüge

Die exakte Mikrostruktur eines realen Sinterkörpers – Lage, Größe, Form und kristallographische Ausrichtung jedes einzelnen Korns – ist im Allgemeinen nicht bekannt. Nur für sehr einfache, niedrig koordinierte Mikrostrukturen lassen sie sich angeben oder messen, beispielsweise für zwei oder drei sich berührende Körner. Hierfür [Bro79, Pet76], wie auch für Ketten von gleich großen [Bro79] oder unterschiedlich großen Körnern [Par99], wurden durch Lösung der Diffusionsgleichungen Sintermodelle aufgestellt. Für kompakte Gefüge müssen jedoch vereinfachende Modellannahmen gemacht werden.

McMeeking und Kuhn berechneten die Korngrenzdiffusion für eine dreidimensionale, statistisch dichte Packung einheitlich großer Körner [McM92]. Svoboda, Riedel, Zipse und Kozák nahmen einheitlich große Körner an, die auf verschiedenen kubischen Gittern liegen [Svo94, Rie94a, Rie94b] und berechneten für diese Gefüge die Korngrenzdiffusionsströme.

Für eine gegebene Mikrostruktur und gegebene Diffusionsmechanismen lassen sich die Sintergleichungen durch einige Annahmen vereinfachen. Das makroskopische Verhalten eines sinternden Körpers wird besonders leicht in einem kontinuumsmechanischen Ansatz formuliert (Kap. 2.2.3). Die Abhängigkeit der Sintergleichungen von der Korngröße lässt sich durch einfache Skalengesetze (Kap. 2.2.4) beschreiben, wenn unter anderem angenommen wird, dass die Porenoberflächen eine thermodynamisch stabile Form besitzen (Kap. 2.2.5).

2.2.3 Kontinuumsmechanischer Ansatz

Bei einem kompakten, sinternden Körper, der aus einer Vielzahl von Körnern besteht, interessieren besonders die makroskopischen Verformungen, das sind Verschiebungen, die wesentlich größer sind als die Korngröße. Dann erscheint der Körper kontinuierlich; der Sinterkörper wird wie durch einen „Unschärfefilter“ betrachtet, der die Mikrostruktur, insbesondere die genaue Form der Poren, verwischt. Ersetzt werden die Strukturen durch Eigenschaften, Spannungszustände und Dehnungen, die das makroskopische Sinterverhalten beschreiben, und die jedem Punkt im Sinterkörper zugeordnet werden. Körper, die sich makroskopisch gleich verhalten, werden dann als gleich betrachtet, unabhängig von den Details ihres Aufbaus. Diese Eigenschaften sind nach dem linear-viskosen Ansatz, der im Folgenden beschrieben wird, die Viskositäten des Gefüges.

Ein Sinterkörper, dessen Äußeres einer Spannung σ_{ij} ausgesetzt wird, erfährt eine Dehnung ϵ_{ij} . Die Indizes i, j bezeichnen die (i, j) -Komponente des zugehörigen Tensors ($i, j = 1 \dots 3$). Der elastische Anteil an der Gesamtdéhnung ist beim Sintern im Allgemeinen vernachlässigbar klein gegenüber

der irreversiblen Dehnung, die durch die Diffusionsprozesse entsteht. Solange sich die Morphologie der Mikrostruktur unter der aufgebrachten Last nicht ändert, und solange die diffundierenden Defektstellen nicht miteinander wechselwirken, ist in Gl. 2.4 der Diffusionsstrom \vec{j} proportional zu der Last σ_n auf einer Korngrenze. Daraus resultiert eine Proportionalität zwischen der makroskopischen, aufgebrachten Last σ_{ij} und den makroskopischen Dehnungen ϵ_{ij} , und es gilt der linear-viskose Ansatz:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 E_{ijkl} \left(\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^f \right). \quad (2.14)$$

E_{ijkl} = Komponenten des Viskositäts-Tensors in kartesischen Koordinaten

$\dot{\epsilon}_{ij}^f$ = Dehnungsraten ohne äußere Last

Für isotrope Materialien, wie sie im Folgenden betrachtet werden, reduziert sich E_{ijkl} auf zwei unabhängige Elemente, analog dem linear-elastischen Fall. Die Dehnungsrate ohne äußere Last ist ferner isotrop, und Gl. 2.14 vereinfacht sich zu:

$$\dot{\epsilon}_{ij} - \dot{\epsilon}^f \delta_{ij} = \frac{\sigma_m}{3K_v} \delta_{ij} + \frac{\sigma'_{ij}}{2G_v}. \quad (2.15)$$

G_v = Scherviskosität

K_v = Kompressionviskosität

δ_{ij} = Kroneckerfunktion = $\begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$

Der Tensor der externen Spannungen σ_{ij} ist in Gl. 2.15 aufgeteilt worden in den isostatischen Anteil

$$\sigma_m = \frac{\text{Spur}(\underline{\underline{\sigma}})}{3} \quad (2.16)$$

und den deviatorischen Anteil

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_m \delta_{ij}. \quad (2.17)$$

Aufgrund der Linearität der Gl. 2.15 kann angenommen werden, dass eine dem Gefüge intrinsische Spannung, die Sinterspannung σ_s , die Ursache für die endliche Dehnungsrate des Sinterkörpers auch ohne äußere Last ist. Gl. 2.15 lässt sich dann auch schreiben als:

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{\sigma_s + \sigma_m}{3K_v} \delta_{ij} + \frac{\sigma'_{ij}}{2G_v} \quad (2.18)$$

mit

$$\sigma_s = 3K_v \epsilon^f. \quad (2.19)$$

Daraus erhält man die Verdichtung

$$-\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \sum_{i=1}^3 \dot{\epsilon}_{ii} = \frac{\sigma_s + \sigma_m}{K_v}. \quad (2.20)$$

Für freies Sintern ist $\sigma_m = 0$ und die Verdichtung vereinfacht sich zu:

$$-\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \frac{\sigma_s}{K_v}. \quad (2.21)$$

2.2.4 Skalengesetze

In Kap. 2.1.3 ist bereits zwischen der Morphologie eines Gefüges und seiner Skalierung (beispielsweise der Korngröße) unterschieden worden. Der Grund dafür ist, dass die Geschwindigkeit, mit der sich ein Gefüge bei freiem Sintern aufgrund eines Diffusionsmechanismus ändert, bei einer gegebenen Gefügemorphologie über eine einfache Potenzfunktion von der Korngröße abhängt, wie Herring durch allgemeine Skalenbetrachtungen fand [Her50]. Wenn die Verdichtungs- und die Kornwachstumsrate jeweils durch nur einen Mechanismus kontrolliert werden, so gilt:

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} \propto G^{-n} \quad (2.22)$$

und

$$\frac{\dot{G}}{G} \propto G^{-m}. \quad (2.23)$$

Den verantwortlichen Diffusionsmechanismen lassen sich charakteristische, ganzzahlige Exponenten n , m zuordnen, die für die in Kap. 2.1.2 beschriebenen Diffusionsmechanismen in Tab. 2.1 angegeben sind (aus [Rah95]). Tab. 2.1 listet zudem die zugehörigen Ratenkonstanten als Funktionen physikalischer Grundgrößen auf. D_M^0 und D_l^0 bezeichnen die präexponentiellen Faktoren der intrinsischen Korngrenzmobilität und der Volumendiffusionskonstante, respektive. Q_b , Q_s und Q_l sind die Aktivierungsenergien für Korngrenz-, Oberflächen- und Volumendiffusion, Q_M die Aktivierungsenergie für die intrinsische Korngrenzmobilität und Q_g die Verdampfungsenthalpie. p^0 bezeichnet den präexponentiellen Faktor des Dampfdrucks und m die Atommasse des Dampfes.

Die Potenzfunktion in Gl. 2.22 kommt zustande, weil in Gl. 2.21 sowohl σ_s als auch K_v durch Potenzfunktionen von G abhängen. σ_s ist proportional zur Grenzfläche, die im gegebenen gesamten Probenvolumen minimiert

Tabelle 2.1: Verschiedene Diffusionsmechanismen des Sinterns, zugehörige Diffusionskonstanten und Exponenten der Korngrößenabhängigkeit nach Herring. Zu jedem Mechanismus ist angegeben, ob er zu Verdichtung (V) oder Kornwachstum (K) führen kann (aus [Rah95]).

Mechanismus	Ratenkonstante (\mathcal{D} , $\hat{\mathcal{D}}$)	Exp.	V	K
Korngrenzdiffusion	$\Omega\delta_b D_b^0 \exp\left(-\frac{Q_b}{kT}\right) (kT)^{-1}$	4	•	
Oberflächendiffusion	$\Omega\delta_s D_s^0 \exp\left(-\frac{Q_s}{kT}\right) (kT)^{-1}$	4		•
Volumendiffusion	$\Omega D_l^0 \exp\left(-\frac{Q_l}{kT}\right) (kT)^{-1}$	3	•	•
intrinsische Korngrenzmobilität	$D_M^0 \exp\left(-\frac{Q_{im}}{kT}\right) (kT)^{-1}$	2		•
Gasphasendiffusion	$\frac{p^0\Omega}{\sqrt{m}} \exp\left(-\frac{Q_g}{kT}\right) (kT)^{-3/2}$	2		•

werden kann, und damit proportional zu G^{-1} . Mit Gl. 2.22 ist die Korngrößenabhängigkeit der Viskosität

$$K_v \propto G^{m-1} \quad (2.24)$$

mit dem gleichen Wert für n wie in Gl. 2.22.

Gl. 2.22 und Gl. 2.23 gelten für Gefüge, die sich nur in der Skalierung unterscheiden. Dazu muss die Morphologie des Gefüges bei einer gegebenen Dichte unabhängig von der Sinterrate sowie von den lokal vorliegenden Spannungsfeldern sein, wie sie bei einer von außen aufgebrachten Last oder in inhomogenen Sinterkörpern vorkommen. Wenn die Morphologie aber nicht von der Sinterkinetik abhängt, muss sie thermodynamisch stabil sein.

2.2.5 Poren mit thermodynamischer Gleichgewichtsform

In Kap. 2.1.2 wurde bereits beschrieben, dass die Verdichtung eines Sinterkörpers Materialtransport vom Bereich zwischen den Korngrenzen zu den Poren voraussetzt. Zusätzlich muss das Material über die Porenoberfläche verteilt werden. Würde der Transport an die Oberfläche ausgeschaltet, so liefe die Verteilung auf der Oberfläche nach Gl. 2.10 ab, bis alle Punkte der Oberfläche die gleiche Krümmung besäßen. Diese Konfiguration wäre

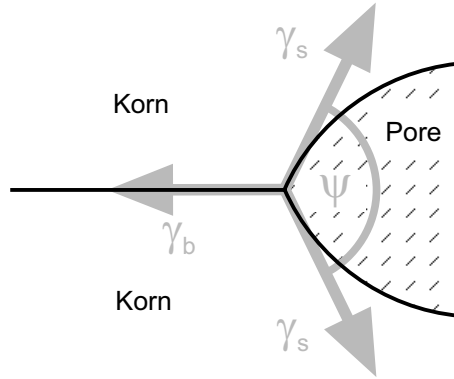


Abbildung 2.4: Rand einer Korngrenze mit den darauf wirkenden Linienkraften von Korngrenz- und Oberflächenspannung und eingezeichnetem Dihedralwinkel ψ .

bei einheitlicher Korngröße thermodynamisch stabil. Wenn der Transport zur Oberfläche hin endlich schnell, aber langsam gegenüber der Verteilung auf der Oberfläche abläuft, so besitzen die Oberflächen näherungsweise eine solche thermodynamische Gleichgewichtsform.

Liegt eine thermodynamisch stabile Form vor, befinden sich insbesondere die Ränder der Korngrenzen im Gleichgewicht der Kräfte, die durch Oberflächen- und Korngrenzspannung auf sie wirken, wie in Abb. 2.4 dargestellt ist.

Ein Korngrenzrand der Länge L erfährt durch die Korngrenzspannung γ_b eine Kraft $\gamma_b \cdot L$. Bilden die Oberflächen am Korngrenzrand einen Winkel ψ , den sogenannten *Dihedralwinkel*, so üben sie eine Kraft $2\gamma_s L \cos(\psi/2)$ in Richtung der Korngrenze darauf aus. Das Gleichgewicht ist durch

$$\cos \frac{\psi}{2} = \frac{\gamma_b}{2\gamma_s} \quad (2.25)$$

gekennzeichnet. Betrachtet man γ_b und γ_s als materialspezifisch, so ist es auch der Dihedralwinkel. Dass experimentell eine gewisse Verteilung von Dihedralwinkeln gefunden wird, rührt unter anderem daher, dass der Dihedralwinkel auch von der kristallographischen Richtung der Oberfläche abhängt. Nur als Mittelwert über alle kristallographischen Richtungen ist der Dihedralwinkel materialspezifisch. Ferner kann er empfindlich von Verunreinigungen des Materials abhängen, insbesondere wenn Fremdatome zur Oberfläche oder Korngrenze segregieren.

Ist eine bestimmte Anordnung von Körnern zu einem Gefüge vorhanden,

so hängt die thermodynamische Gleichgewichtsform nur von ρ und ψ ab. Für ein solches Gefüge besitzt die Sinterspannung einen Beitrag, der von der Verringerung der Oberflächenenergie herrührt und proportional zu γ_s ist, sowie einen Beitrag, der durch Änderung der Energie der Korngrenzflächen zustande kommt und proportional zu γ_b ist. Auch der letztere Anteil lässt sich nach Gl. 2.25 durch γ_s ausdrücken, so dass für die Sinterspannung geschrieben werden kann:

$$\sigma_s = \gamma_s \cdot G^{-1} \cdot \tilde{\sigma}_s(\rho, \psi). \quad (2.26)$$

$\tilde{\sigma}_s$ ist eine einheitenlose Funktion, die die Abhängigkeit der Sinterspannung von ρ und ψ zusammenfasst.

Wenn nur ein Diffusionsmechanismus die Dehnungen entscheidend bestimmt, gilt für K_v und G_v :

$$K_v = \mathcal{D}(M, T)^{-1} \cdot G^{n-1} \cdot \tilde{K}_v(\rho, \psi) \quad (2.27)$$

$$G_v = \mathcal{D}(M, T)^{-1} \cdot G^{n-1} \cdot \tilde{G}_v(\rho, \psi). \quad (2.28)$$

\mathcal{D} = Ratenkonstante des Verdichtungsmechanismus

M = Zusammenfassung der relevanten Materialkonstanten, ausgenommen ψ

\tilde{K}_v und \tilde{G}_v sind einheitenlose Funktionen, die analog zu $\tilde{\sigma}_s$ die Abhängigkeit der Viskositäten von ρ und ψ beschreiben.

Für freies Sintern lassen sich Gl. 2.26 und Gl. 2.27 in Gl. 2.21 einsetzen:

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = G^{-n} \cdot \mathcal{D}(M, T) \cdot \gamma_s \cdot \Phi(\rho, \psi) \quad (2.29)$$

mit

$$\Phi = -\tilde{\sigma}_s / \tilde{K}_v. \quad (2.30)$$

Wie die Sinterspannung besitzt auch die Kornwachstumsrate einen Anteil, der durch die Verringerung der Energie der Korngrenzflächen zustande kommt, und einen Anteil, der von der Änderung der Oberflächenenergie herrührt. Nach Gl. 2.25 sind beide Anteile proportional zu γ_s . Wenn nur ein Mechanismus die Kornwachstumsrate bestimmt, gilt nach Gl. 2.23:

$$\frac{\dot{G}}{G} = G^{-m} \cdot \hat{\mathcal{D}}(M, T) \cdot \gamma_s \cdot \hat{\Phi}(\rho, \psi). \quad (2.31)$$

$\hat{\mathcal{D}}$ = Ratenkonstante des Kornwachstumsmechanismus

Die einheitenlose Funktion $\hat{\Phi}$ fasst die Abhängigkeit der Kornwachstums- kinetik von ρ und ψ zusammen. Eine ähnliche Separation von Korngröße, Materialparametern und Gefügemorphologie nutzten Hansen *et al.* [Han92], um Sintermodelle auf ihre charakteristische Funktionen Φ und $\hat{\Phi}$ zu reduzieren und vergleichbar zu machen.

Das Kornwachstum ist durch die spezifische Energie sowohl der Korn- grenze als auch der Oberfläche getrieben. Beide Abhängigkeiten werden in Gl. 2.31 zusammengefasst, indem γ_b nach Gl. 2.25 durch γ_s ersetzt wurde. Für verschiedene Diffusionsmechanismen sind die Ratenkonstanten \mathcal{D} und $\hat{\mathcal{D}}$ in Tab. 2.1 angegeben. Im Folgenden wird eine Lösung der Diffusions- gleichungen für ein kubisches Gitter gleich großer Körner vorgestellt, mit der auch das Verhalten unter komplexer Beanspruchung, beispielsweise in Schichtverbunden, beschrieben werden kann.

2.2.6 Sintern eines Gitters gleich großer Körner

2.2.6.1 Annahmen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationsergebnisse basieren auf einem Sintermodell von Riedel, Svoboda, Zipse und Kozák [Svo94, Rie94a, Rie94b, Rie93], die davon ausgehen, dass die Verdichtung durch Korngrenzdiffusion stattfindet, und dass die Kornwachstumsrate gleichzeitig durch die endliche intrinsische Korngrenzmobilität und durch die endliche Mobilität der Poren limitiert ist. Die Autoren nehmen an, dass die Körner einheitlicher Größe auf einem primitiven, raumzentrierten oder flächenzentrierten kubischen Gitter liegen. Nur ein kubisch raumzentriertes Gitter führt im dichten Zustand zu Tetrakaidekaeder (14-Flächner), was ein gängiger Modellansatz ist [Cob61].

Wenn die Körner im Grünzustand Kugeln sind, betrüge die Gründichte etwa 68%TD. Bis zur Ausbildung von thermodynamischen Gleichgewichts- oberflächen werden schätzungsweise 70%TD erreicht, so dass eine Simulati- on, die dieses Modell verwendet, dann einsetzen kann, wenn die zu simulie- rende Probe mindestens 70%TD besitzt.

Das Modell geht von thermodynamisch stabilen Porenoberflächen aus. Die Gefügemorphologie hängt dann alleine von ρ und ψ ab. Die Ergebnisse der Autoren des Modells lassen sich in der Form von Gl. 2.26, Gl. 2.27, Gl. 2.28 und Gl. 2.31 schreiben. Im Folgenden werden die Funktionen $\tilde{\sigma}_s$, \tilde{K}_v , \tilde{G}_v und $\hat{\Phi}$ angegeben.

Dazu wurde für das Modellgefüge die Form der Porenoberflächen im mittleren und späten Sinterstadium berechnet [Svo94]. In Abb. 2.3(b) in Kap. 2.1.4 ist beispielhaft die Oberfläche eines Korns in einer kubisch raum- zentrierten Mikrostruktur mit $\rho = 86\%TD$ und $\psi = 180^\circ$ abgebildet. Für Dihedralwinkel ψ zwischen 120° und 170° findet der Übergang von offenen

zu geschlossenen Poren zwischen $\rho = 90\%TD$ und $\rho = 94\%TD$ statt. Diese Einschränkung der Dihedralwinkel ist realistisch, da für ZrO_2 Dihedralwinkel zwischen 120° und 160° gefunden wurden [Mil89]. Etwa gleichzeitig mit dem Übergang der Sinterstadien ändert sich die Anzahl der Kontakte der Körner von acht mit den nächsten Nachbarn um weitere sechs mit den übernächsten Nachbarn. Unter den genannten Bedingungen befinden sich die geschlossenen Poren mitten auf den sechs Kontakten zu den übernächsten Nachbarn, wie in Abb. 2.3(c) in Kap. 2.1.4 dargestellt ist.

2.2.6.2 Sinterspannung

Aus den Porenoberflächen wurde die Sinterspannung σ_s ermittelt als die hydrostatische Spannung, die die Grenzflächenspannungen gerade ausgleicht [Svo94]. Dazu wurde eine Beziehung zwischen einem von der Korngrenze an die Oberfläche transportierten Volumen dV und der damit einhergehenden Änderung von Oberfläche dA_s und Korngrenzfläche dA_b genutzt:

$$\sigma_s \cdot dV = \gamma_s \cdot dA_s + \gamma_b \cdot dA_b. \quad (2.32)$$

Die numerischen Lösungen der Sinterspannung für das mittlere Sinterstadium wurden durch quadratische Gleichungen in ρ und ψ genähert. Sie sind gegeben durch Gl. 2.26 mit:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_s = & (\alpha_0^\sigma + \alpha_1^\sigma \psi + \alpha_2^\sigma \psi^2) + (\beta_0^\sigma + \beta_1^\sigma \psi + \beta_2^\sigma \psi^2) \cdot (1 - \rho) + \\ & + (\gamma_0^\sigma + \gamma_1^\sigma \psi + \gamma_2^\sigma \psi^2) \cdot (1 - \rho)^2. \end{aligned} \quad (2.33)$$

G = Korngröße als Durchmesser einer dem Korn volumengleichen Kugel

$\alpha_0^\sigma = -8,138$	$\alpha_1^\sigma = 6,557$	$\alpha_2^\sigma = 0,0127$
$\beta_0^\sigma = 53,50$	$\beta_1^\sigma = -42,58$	$\beta_2^\sigma = 2,993$
$\gamma_0^\sigma = -102,0$	$\gamma_1^\sigma = 82,12$	$\gamma_2^\sigma = -9,280$

Für das Endstadium wurde dagegen eine analytische Lösung angegeben [Rie94b]:

$$\tilde{\sigma}_s = -4 \left(\frac{9F_V}{4\pi} \frac{\rho}{1-\rho} \right)^{1/3} - \frac{2\sqrt{3}+1}{2} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \cdot 2 \cos \frac{\psi}{2} \quad (2.34)$$

mit

$$\begin{aligned} F_V &= \text{normalisiertes Porenvolumen } V_p = V_p \cdot \kappa_s^3 \\ &= \frac{2\pi}{3} \left(2 - 3 \cos \frac{\psi}{2} + \cos^3 \frac{\psi}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.35)$$

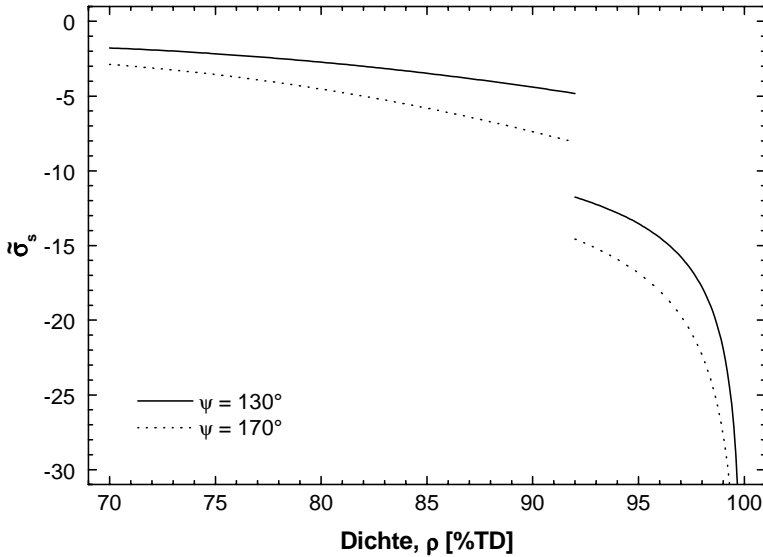


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der reduzierten Sinterspannung von Dichte und Dihedralwinkel.

Der erste Term in Gl. 2.34 beinhaltet den Anteil der Oberflächenspannung an der Sinterspannung, der zweite den Anteil der Korngrenzspannung. Mit dem Term $2 \cos(\psi/2)$ wird nach Gl. 2.25 die Korngrenzspannung in die Oberflächenspannung umgewandelt. Als Funktion von ρ und ψ verhält sich die Sinterspannung wie die Krümmung der Porenoberfläche. Ihr Betrag steigt mit zunehmender Dichte und zunehmendem Dihedralwinkel an, wie in Abb. 2.5 dargestellt ist. Beim Übergang zum Endstadium des Sinterns steigt die Sinterspannung unstetig an. Wenn die Porosität verschwindet, geht sie dem Modell nach gegen unendlich. Die thermodynamische Vorstellung von der Sinterspannung schlägt aber fehl, wenn der Porendurchmesser in die Größenordnung von Ω kommt.

2.2.6.3 Viskositäten

Für die modellierten Porenoberflächen wurde der Korngrenzdiffusionsfluss berechnet. Daraus ergeben sich die viskosen Moduli für kubische Gefüge. Im Modell wird jedoch nicht angenommen, dass das gesamte Gefüge ein ideales kubisches Gitter sei – was eine kubische Anisotropie des Sinterkörpers verursachen würde –, sondern dass sich lediglich über kurze Entfernungen

Domänen mit kubischer Struktur ausbilden, die zueinander jedoch beliebige Orientierungen besitzen. Es besteht keine Fernordnung des Gefüges. Die isotropen viskosen Moduli ergeben sich in dem Fall durch Mittelung der kubischen Viskositäten über alle Raumrichtungen [Krö58]. Die numerische Lösung für die Kompressionsviskosität K_v im mittleren Stadium ist durch eine quadratische Funktion angenähert, die durch Gl. 2.27 gegeben ist mit:

$$\begin{aligned} \tilde{K}_v = & (\alpha_0^K + \alpha_1^K \psi + \alpha_2^K \psi^2) + (\beta_0^K + \beta_1^K \psi + \beta_2^K \psi^2) \cdot (1 - \rho) + \\ & + (\gamma_0^K + \gamma_1^K \psi + \gamma_2^K \psi^2) \cdot (1 - \rho)^2 \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\mathcal{D} = \frac{\Omega \delta_b D_b}{kT} \quad (2.37)$$

$$n = 4. \quad (2.38)$$

$\alpha_0^K = 1,822 \cdot 10^{-3}$	$\alpha_1^K = 3,989 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_2^K = 3,120 \cdot 10^{-5}$
$\beta_0^K = -1,154 \cdot 10^{-2}$	$\beta_1^K = -1,756 \cdot 10^{-3}$	$\beta_2^K = 5,155 \cdot 10^{-4}$
$\gamma_0^K = 2,030 \cdot 10^{-2}$	$\gamma_1^K = -3,897 \cdot 10^{-4}$	$\gamma_2^K = -7,133 \cdot 10^{-4}$

Für das Endstadium ist eine analytische Form von \tilde{K}_v angegeben:

$$\tilde{K}_v = \frac{1}{144\rho} \left(-2 \ln(\xi\omega) - \frac{33}{64} + \xi\omega - \frac{(\xi\omega)^2}{16} \right) \quad (2.39)$$

mit

$$\xi = 4,063 \quad (2.40)$$

$$\omega(\rho, \psi) = 6^{1/3} \left(\frac{1 - \rho}{4h(\psi)} \right)^{2/3} \quad (2.41)$$

$$h(\psi) = \frac{\left(1 + \cos \frac{\psi}{2} \right)^{-1} - \frac{1}{2} \cos \frac{\psi}{2}}{\sin \frac{\psi}{2}}. \quad (2.42)$$

ω ist der Anteil der Korngrenzflächen, der mit Poren bedeckt ist, und $\xi\omega$ der mit Poren bedeckte Anteil der sechs quadratischen Korngrenzflächen, auf deren Mitte sich dem Modell gemäß je eine Pore befindet.

Aus Abb. 2.6(a) entnimmt man, dass \tilde{K}_v mit ρ und ψ zunimmt. Beim Übergang vom mittleren zum Endstadium macht \tilde{K}_v einen Sprung zu höheren Werten und geht mit verschwindender Porosität gegen unendlich, da in dem Fall keine weitere, viskos bedingte Volumenabnahme möglich ist.

Die Lösung für die Scherviskosität G_v lässt sich für das mittlere und das Endstadium des Sinterns analytisch nähern. Mit Gl. 2.27 und Gl. 2.28 wird

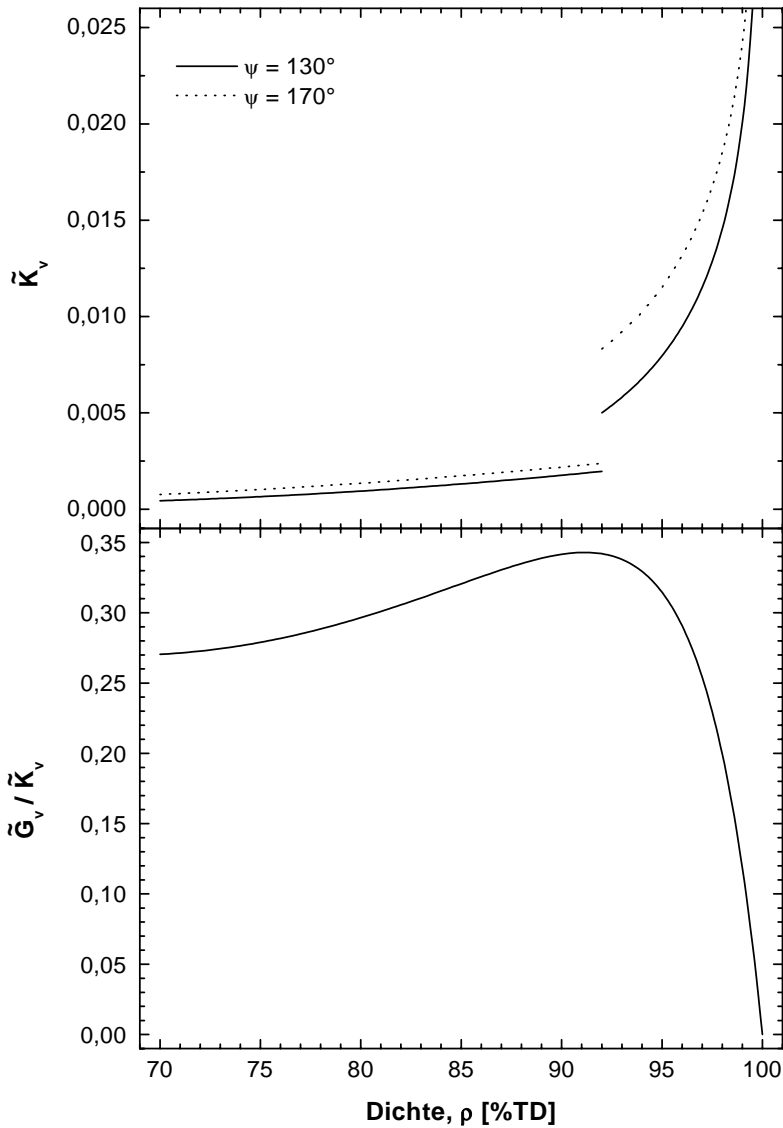


Abbildung 2.6: Abhängigkeit (a) der reduzierten Kompressionsviskosität und (b) der reduzierten Scherviskosität im Verhältnis zur Kompressionsviskosität von Dichte und Dihedralwinkel.

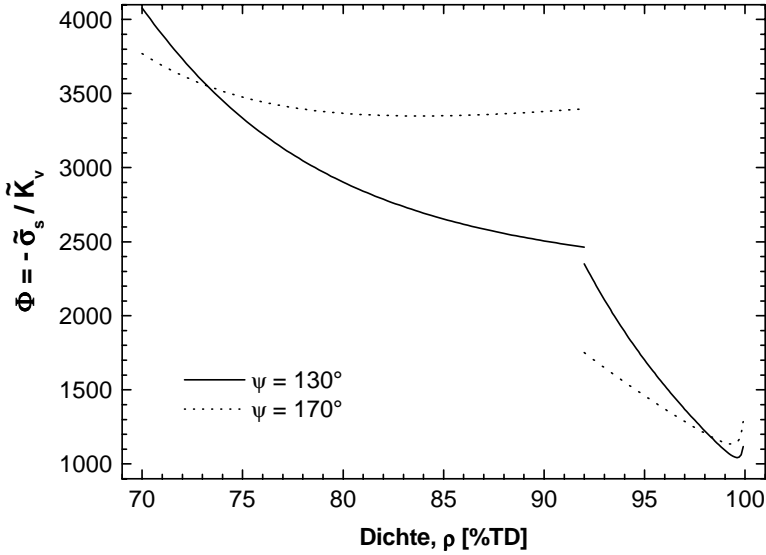


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der reduzierten Verdichtungsrate bei freiem Sintern von Dichte und Dihedralwinkel.

daraus:

$$\frac{G_v}{K_v} = \frac{\tilde{G}_v}{\tilde{K}_v} = [0,27 + 2 \cdot (\rho - 0,68)^2] \left[1 - \left(\frac{0,4}{1,4 - \rho} \right)^{12} \right]. \quad (2.43)$$

\tilde{G}_v/\tilde{K}_v ist in Abb. 2.6(b) dargestellt. Zwischen der Gründichte eines aus gleich großen Körnern aufgebauten, kubisch raumzentrierten Gitters von etwa 68%TD bis etwa $\rho = 94\%$ TD steigt \tilde{G}_v/\tilde{K}_v von 0,27 auf etwa 0,34 an, um dann bis zur vollen Dichte auf Null abzufallen, da die Scherviskosität G_v endlich bleibt, während die Kompressionsviskosität K_v bei verschwindender Porosität divergiert.

Die Abhängigkeit der Verdichtungsrate von Dichte und Dihedralwinkel ist durch Φ in Gl. 2.29 gegeben. Für das hier vorgestellte Modell ist Φ in Abb. 2.7 dargestellt. Für $\psi = 130^\circ$ nimmt die Verdichtungsrate zwischen 70%TD und 92%TD um einen Faktor 1,7 ab, macht beim Übergang zum Endstadium des Sinterns einen kleinen Sprung und nimmt bis 100%TD nochmals um einen Faktor 2,1 ab. Für $\psi = 170^\circ$ ist der Abfall der Verdichtungsrate von 70%TD zu 92%TD und von 92%TD zu 100%TD jeweils schwächer als für $\psi = 130^\circ$. Die Unstetigkeit bei 92%TD ist stark ausgeprägt, so dass für $\psi = 170^\circ$ wie für $\psi = 130^\circ$ die Verdichtungsrate zwischen 70%TD und

100%TD um einen Faktor von ungefähr 3,5 abnimmt. Das ist auf die zunehmende Länge des Diffusionspfads bei Korngrenzdiffusion zurückzuführen.

2.2.6.4 Kornwachstum

Im Modell [Rie93] wird angenommen, dass die Kornwachstumsrate gleichzeitig durch die endliche intrinsische Mobilität M_b der Korngrenzen und die endliche Mobilität der Poren, proportional zu D_s , beschränkt ist. Dies kommt im Kornwachstumsgesetz durch zwei Terme zum Ausdruck, die von der zugehörigen Diffusionskonstante abhängen. Die Kornwachstumsgleichung lautet:

$$\frac{\dot{G}}{G} = \left(\frac{1}{M_b} \cdot \frac{G^2}{\gamma_s} \cdot \frac{1}{\widehat{\Phi}_1} + \frac{kT}{\Omega \delta_s D_s} \cdot \frac{G^4}{\gamma_s} \cdot \frac{1}{\widehat{\Phi}_2} \right)^{-1}. \quad (2.44)$$

Sie ist vergleichbar mit Gl. 2.31, nur dass hier zwei Mechanismen parallel das Kornwachstum beschränken. Die Ratenkonstanten und die Exponenten der Korngrößenabhängigkeiten entsprechen denen in Tab. 2.1 für intrinsische Korngrenzmobilität und Oberflächendiffusion.

Die Abhängigkeit des Kornwachstums von der Gefügemorphologie ist in Abb. 2.8 dargestellt und gegeben durch:

$$\widehat{\Phi}_1 = \frac{2 \cos \frac{\psi}{2}}{1 - \omega} \quad (2.45)$$

$$\widehat{\Phi}_2 = 2 \cos \frac{\psi}{2} \cdot (1 - \rho)^{-3/2} \cdot 10 p(\psi) \quad (2.46)$$

$$p(\psi) = \frac{\left[3 \left(\frac{\psi}{2} - \frac{\pi}{6} \right) - 2\sqrt{3} \cos \frac{\psi}{2} \sin \left(\frac{\psi}{2} - \frac{\pi}{6} \right) \right]^{3/2}}{\sqrt{\pi} \left[\left(\frac{\psi}{2} - \frac{\pi}{6} \right) \left(3 + 4 \cos^2 \frac{\psi}{2} \right) - 4\sqrt{3} \cos \frac{\psi}{2} \sin \left(\frac{\psi}{2} - \frac{\pi}{6} \right) \right]} \quad (2.47)$$

$$\omega(\rho, \psi) = \left(\frac{8(1 - \rho) \sin^2 \left(\frac{\psi}{2} - \frac{\pi}{6} \right)}{3 \left(\frac{\psi}{2} - \frac{\pi}{6} \right) - 2\sqrt{3} \cos \frac{\psi}{2} \sin \left(\frac{\psi}{2} - \frac{\pi}{6} \right)} \right)^{1/2} \quad (2.48)$$

im mittleren Stadium und durch

$$\widehat{\Phi}_1 = \frac{2 \cos \frac{\psi}{2}}{1 - \omega} \quad (2.49)$$

$$\widehat{\Phi}_2 = 2 \cos \frac{\psi}{2} \cdot (1 - \rho)^{-4/3} \cdot 6 \sin \frac{\psi}{2} (24h(\psi))^{1/3} \quad (2.50)$$

im Endstadium [Rie93]. ω und h sind für das Endstadium bereits in Gl. 2.41

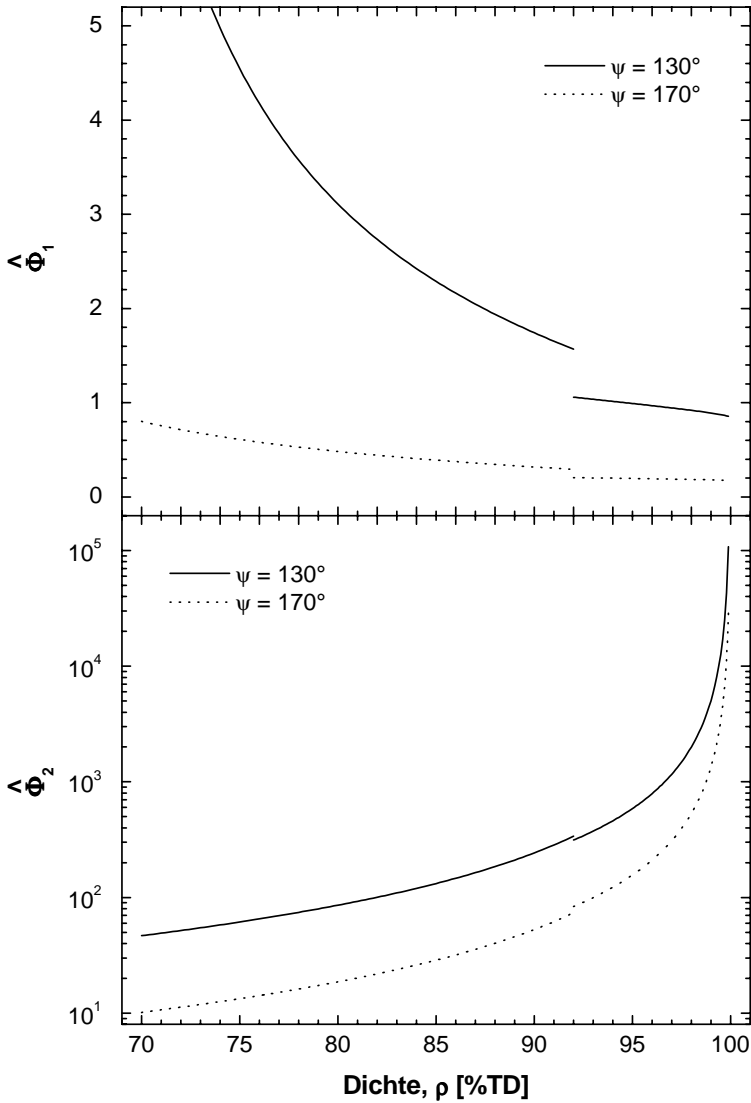


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der reduzierten Kornwachstumsrate von Dichte und Dihedralwinkel, wenn die intrinsische Korngrenzmobilität (oben) oder die Oberflächendiffusion (unten) die Kornwachstumsrate bestimmen.

und Gl. 2.42 definiert. Eine ausführliche Darstellung der beiden Terme in Gl. 2.44 findet sich in Kap. 4.2.

2.2.7 Freies Sintern

Das vorangehende Kapitel stellte Sintergleichungen für ein genau definiertes Modellgefüge und bestimmte Sinter- und Kornwachstumsmechanismen vor. Darüber hinaus lassen sich Ansätze für fast beliebige kompakte Gefüge, Sinter- und Kornwachstumsmechanismen aufstellen, allerdings unter der Einschränkung, dass Sintern und Kornwachstum in Form von Gl. 2.29 und Gl. 2.31 beschrieben werden können. Das ist für freies Sintern der Fall, wenn Verdichtung und Kornwachstum durch je einen Mechanismus kontrolliert werden.

In der Literatur sind verschiedene Ansätze für eine geschlossene, integrierte Darstellung der Verdichtungs- und Kornwachstumsgleichungen beschrieben, was nur unter einfachen Bedingungen gelingt. Für dichte Gefüge beispielsweise lässt sich das Kornwachstumsgesetz Gl. 2.31 als

$$\frac{dG}{dt} = \alpha \cdot G^{-m} \quad (2.51)$$

schreiben und zu

$$G^{m+1} - G_0^{m+1} = \frac{1}{m+1} \cdot \alpha \cdot t \quad (2.52)$$

integrieren.

Einen weiteren Ansatz zur Integration der Sintergleichungen machten Su *et al.* [Su96] unter der Annahme gleicher Aktivierungsenergien der Mechanismen, die die Verdichtungs- und Kornwachstumsraten bestimmen. Für diesen Fall ist die Korngröße G eine eindeutige Funktion der Dichte und unabhängig von der Sintertemperatur. Die Autoren integrierten die Gleichung für die Verdichtung bei freiem Sintern (Gl. 2.29) nach Separation der Variablen ρ und t und gelangten damit zur „Master Sintering Curve“ $\Theta(\rho)$ [Su96]. Falls Korngrenzdifusion die Verdichtung ermöglicht, gilt für diese:

$$\Theta(\rho) = \frac{k}{\gamma \Omega \delta_b D_b} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho'))^4}{3\rho' \Phi(\rho')} d\rho'. \quad (2.53)$$

Θ ist vom Temperaturprogramm unabhängig. Die Verdichtung $\rho(t)$ ergibt sich dann für beliebige Temperaturprogramme $T(t)$ aus der Gleichung:

$$\Theta(\rho) = \int_{t_0}^t \frac{1}{T(t)} \cdot \exp\left(-\frac{Q_b}{kT(t)}\right) dt. \quad (2.54)$$

Der Versuch, mit Hilfe von Gl. 2.54 von der Verdichtung bei einem Temperaturprogramm auf die von anderen zu schließen, misslang bei isothermen Sinterexperimenten. Die Autoren machten dafür unterschiedliche Aktivierungsenergien der beteiligten Diffusionsmechanismen verantwortlich [Su96].

2.3 Sintern nanokristalliner Werkstoffe

2.3.1 Sintern bei niedrigen Temperaturen

In Gl. 2.29 kommt bereits zum Ausdruck, dass bei einem gegebenen Sintermechanismus die Verdichtung umso schneller abläuft, je kleiner die Korngröße ist. Dies liegt einerseits daran, dass feinere Gefüge eine höhere Oberfläche und dadurch eine höhere Triebkraft zum Sintern besitzen. Andererseits sind die Diffusionswege kürzer, die zur Verdichtung nötig sind, so dass feineren Gefügen eine kleinere Viskosität zugeschrieben werden kann als gröberen.

Bei feineren Gefügen, insbesondere bei der Verwendung *nanoskaliger* Rohstoffe, reicht daher eine geringere Temperatur aus, um eine Verdichtungsrate zu erreichen, die in einer angemessenen Zeit zu einem dichten Werkstoff führt. Der Begriff nanoskalig ist in der Literatur nicht eindeutig definiert. Im Folgenden werden damit Pulver oder Sinterkörper mit einer mittleren Teilchen-/Korngröße von unter 100 nm bezeichnet. Analog werden mit *nanokristallin* nanoskalige, kristalline Pulver oder Sinterkörper bezeichnet.

Zwei Gefüge, die aus unterschiedlich feinen Pulverrohstoffen hergestellt wurden, können sich beim Sintern nicht nur in ihrer Verdichtungsrate unterscheiden, sondern auch anderen Sinterpfaden folgen. Die Gründe dafür lassen sich gut an den Sinterpfaden nanokristalliner Materialien erläutern.

2.3.2 Sinterpfade nanokristalliner Werkstoffe

Die technischen Potenziale nanokristalliner Rohstoffe lassen sich nur nutzen, wenn sich die daraus hergestellten Gefüge während des Sinterns nicht zu sehr vergrößern. In der Praxis zeigt sich jedoch ein starker Anstieg der Korngröße, um einen Faktor, der meist deutlich über dem für mikrokristalline Gefüge des gleichen Materials liegt.

Zur Illustration gibt Abb. 2.9 einen Überblick über Sinterpfade verschiedener nanokristalliner Gefüge. Zur besseren Vergleichbarkeit der Sinterpfade im mittleren und späten Sinterstadium wurde die Korngröße normiert auf die Korngröße G_0 bei $\rho = 70\%TD$, das annähernd mit dem Beginn des mittleren Sinterstadiums übereinstimmt. Je nach Studie beträgt G_0 zwischen 13 nm und 110 nm.

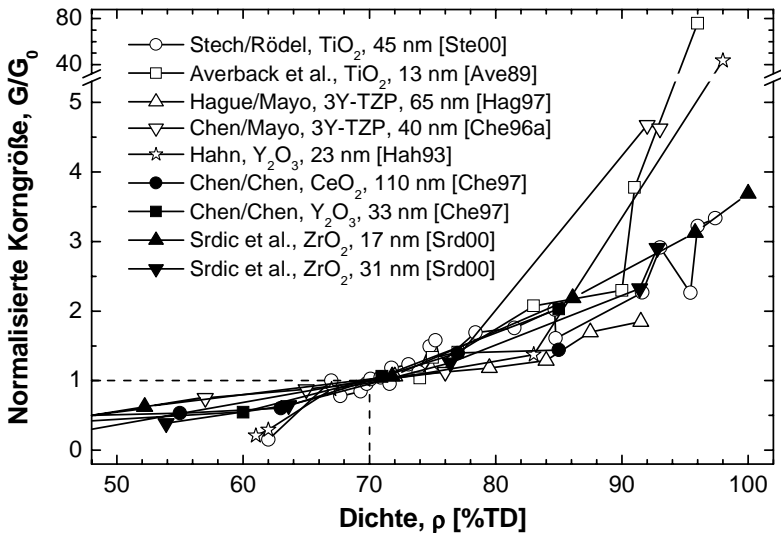


Abbildung 2.9: Sinterpfade nanokristalliner Materialien aus der Literatur. Die Korngrößen bei $\rho = 70\%TD$ sind in der Legende angegeben.

Zwischen $70\%TD$ und $90\%TD$ steigen die Korngrößen aller gezeigten Studien um einen Faktor zwei bis drei an. Wesentliche Unterschiede entdeckt man bei kleineren und größeren Dichten. Hahn [Hah93] fand ein Kornwachstum um einen Faktor drei zwischen $62\%TD$ und $67\%TD$. Stech *et al.* [Ste00] untersuchten Sinterpfade von nanokristallinem TiO_2 beim Sintern auf steifem Substrat. Bei Dichten zwischen $60\%TD$ und $70\%TD$, bei denen das Substrat keinen wesentlichen Einfluss auf den Sinterpfad hat, fanden sie ein Kornwachstum um einen Faktor 6,5. Bei hohen Dichten berichteten Averbach *et al.* [Ave89] und Hahn [Hah93] von Korngrößen um $1\ \mu m$ bei $96\%TD$ und $98\%TD$ (in beiden Fällen $G/G_0 > 40$), während Srdić *et al.* [Srd00] eine vollständige Verdichtung von ZrO_2 im Vakuum mit $G/G_0 = 3,7$ erreichten.

Die näherungsweise gleiche mikrostrukturelle Entwicklung aller untersuchten Proben zwischen $70\%TD$ und $90\%TD$ ist vereinbar mit den Untersuchungen von Chen und Chen [Che96b], die während des mittleren und des Endstadiums eine universelle Verteilung der Porendurchmesser, normiert auf die Korngröße, fanden. Ausgehend von unterschiedlichen Mikrostrukturen zu Beginn des Sinterns haben die Gefüge während des ersten Sinterstadiums durch Kornwachstum eine Homogenisierung erfahren. Je nach der Inhomogenität des Grünkörpers fällt das Kornwachstum im Anfangsstadium unterschiedlich stark aus.

Die Gründe für die unterschiedlichen, zum Teil stark ansteigenden Sinterpfade bei hohen Dichten sind offen.

1. Die Aufbereitung nanoskaliger Pulver ist in der Praxis oft schwieriger als die von gröberen Pulvern. Die hohe spezifische Oberfläche der Rohstoffe führt durch Van-der-Waals-Kräfte leichter zu Agglomeration als bei gröberen Pulvern. Dies kann zu differentielltem Sintern und verstärktem Kornwachstum führen.
2. Bei unzureichender Aufbereitung der Rohstoffe können sich Makroporen bilden, die mit der gleichen Rate schwinden, mit der der Sinterkörper makroskopisch schwindet, bis die umgebende Matrix dicht ist. Die Makroporen bleiben dann erhalten und erniedrigen die erreichbare Dichte des Sinterkörpers.
3. Verschiedene Sinter- und Kornwachstumsmechanismen skalieren unterschiedlich mit der Korngröße. Die Sinterkinetik ist dadurch womöglich anders, als man es durch Extrapolation der Ergebnisse von gröberen Gefügen zu kleinen Korngrößen erwarten kann.
4. Selbst wenn ein nanokristallines Gefüge wie auch ein grobes optimal aufbereitet wurde und für beide die gleichen Sinter- und Kornwachstumsmechanismen ratenbestimmend sind, können ihre mikrostrukturellen Entwicklungen unterschiedlichen Sinterpfaden folgen, weil mit der Korngröße in realistischen Fällen die Sintertemperatur geändert wird, die wiederum die Sinterpfade beeinflusst.

Diese Ursachen sind experimentell schwierig voneinander zu trennen, da dazu Gefüge präpariert werden müssten, die sich ausschließlich in der Korngröße unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit wurden ihre Einflüsse daher theoretisch untersucht, wie in Kap. 4.2 beschrieben ist.

2.4 Sintern von Verbunden

2.4.1 Technische Bedeutung

Eine Reihe von Anwendungen, wie keramische Kondensatoren, Hochtemperatur-Gassensoren, wie beispielsweise die Lambda-Sonde, piezoelektrische Aktoren und Mikrohybride als Substrate für elektronische Platinen werden dadurch hergestellt, dass ein poröser Verbund verschiedener Materialien aufgebaut wird, die beim *Kosintern* gemeinsam verdichten. Geschieht die Verdichtung unterschiedlich schnell, so treten *Verbundspannungen* auf, die die

verbundenen Schichten aufeinander ausüben. Die Verbundspannungen überlagern sich der Sinterspannung als Triebkraft des Sinterns. Verbundspannungen können Krümmungen von asymmetrischen Verbunden, Delamination der Schichten oder Rissinitiierung und -ausbreitung verursachen und damit ein Bauteil unbrauchbar machen. Sie hängen wie die Sinterspannung umgekehrt proportional von der Korngröße der beteiligten Schichten ab. Bei einem Wechsel zu Verbunden aus nanokristallinen Materialien nehmen daher die Verbundspannungen zu und können eher zu Schädigungen führen, wenn die Festigkeit des Verbundes nicht in dem gleichen Maße steigt.

2.4.2 Wissenschaftliche Einführung

Das elastische und elastoplastische Verhalten von Verbunden unter mechanischer und thermischer Belastung [Tim25, Eva95, Fin96] und ihre Schädigungsmechanismen [Ho95, Hil96, Cai97a] sind detailliert beschrieben. Ferner wurden umfangreiche Arbeiten über Filme veröffentlicht, die auf einem dichten, steifen Substrat sintern [Bor85, Bor88a, Bor88b, Gar90, Ste00]. Dort wurden die Sinterraten mit denen von frei sinternden Proben verglichen. Das Substrat erzeugt Verbundspannungen in dem Film, die die Schwindung in der Verbundebene verhindern, die Schwindungsrate $\dot{\epsilon}_z$ senkrecht dazu aber um einen Faktor vergrößern, der nur von dem viskosen Poissonkoeffizienten abhängt:

$$(\dot{\epsilon}_z)_{\text{auf Substrat}} = \frac{1 + \nu_v}{1 - \nu_v} \cdot \dot{\epsilon}^f. \quad (2.55)$$

Jean und Chang [Jea97] sowie Lu *et al.* [Lu93] untersuchten die Krümmung von kosinternden Verbunden aus einem Metall-Dickfilm und einer Mikrohybrid-Folie mit optischen Messaufbauten ähnlich dem optischen Dilatometer, das für die vorliegende Arbeit benutzt wurde. In beiden Fällen erreichte der Metallfilm während der Aufheizperiode fast die volle Dichte, bevor das Substrat zu sintern begann. Die Situation kommt der eines sinternden Films auf einem steifen Substrat sehr nahe. Auf Gl. 2.55 griffen deshalb Lu *et al.* [Lu93] zurück, um die Krümmung von Goldfilmen zu simulieren, die auf einer Mikrohybrid-Folie sinterten. Obwohl sie das Kornwachstum vernachlässigten, fanden sie eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Jean und Chang [Jea97] berechneten die Krümmung, die ein kosinternder Verbund aus einem Ag-Film und einem Mikrohybrid-Substrat erzeugt. Die Ergebnisse wichen jedoch bei fortgeschrittenem Sintern, als der Ag-Film bereits dicht war, deutlich von ihren experimentellen Daten ab. Die Autoren führten das auf Kornwachstum zurück.

Mizuno *et al.* [Miz95] nutzten einen optischen Versuchsaufbau, um die radiale Schwindung eines gradierten Werkstoffs aus verschiedenen Stahl-

mischungen zu untersuchten. Sie führten keine qualitativen Auswertungen durch, berichteten aber eine verlangsamte Schwindung der früher sinternden Schichten und eine beschleunigte Schwindung der später sinternden Schichten.

Cai *et al.* [Cai97a, Cai97b] untersuchten Verbunde aus Al_2O_3 und Al_2O_3 - ZrO_2 -Verbundwerkstoffen und maßen die viskosen Eigenschaften der beteiligten Schichten mittels zyklischer Lastdilatometrie, indem sie eine ansonsten frei sinternde Probe kurzzeitig mit einer Last beaufschlagten und ihr augenblickliches Verhalten untersuchten. Die daraus simulierten Krümmungen von Verbunden stimmten sehr gut mit ihren experimentellen Ergebnissen überein. Die Autoren nahmen jedoch an, dass die kosinternden Schichten die gleichen viskosen Eigenschaften besitzen wie die frei sinternden. Der Einfluss der Verbundspannungen auf Verdichtung und Sinterpfad wurde nicht berücksichtigt. Die simulierten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit an Verbunden, wie sie in Kap. 5.3 vorgestellt werden, wurden dagegen ohne solch einschränkende Annahmen gewonnen.

2.4.3 Kosintern einer dünnen, isotropen Platte

Das Verhalten eines kosinternden, isotropen Verbundes ist besonders einfach zu beschreiben, wenn die Geometrie der Verbunde die Anwendung der Kirchhoffschen Theorie dünner Platten erlaubt [Szi74]. Diese nimmt an,

- dass das Material isotrop und in Richtung der Verbundebenen homogen ist,
- dass die Dicke des Verbundes wesentlich kleiner ist als seine Ausdehnungen in der Laminierebene,
- dass keine Verbundspannungen in z -Richtung vorliegen (ebene, biaxiale Spannungen)
- dass die Scherspannungen in der Verbundebene klein sind,
- dass Punkte, die vor einer Dehnung auf einer Geraden in z -Richtung lagen, nach einer Verschiebung weiterhin auf einer Geraden liegen, und
- dass die Verschiebungen in z -Richtung klein gegenüber der Dicke der Platte sind.

Hier wie im Folgenden wird die z -Richtung als die Richtung senkrecht zur Verbundebene definiert. Die Verbundebene wird von der x - und der y -Richtung aufgespannt.

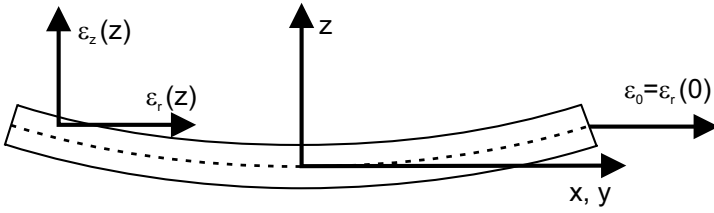


Abbildung 2.10: Definition der Dehnungen in einer dünnen Platte.

Scherspannungen in der Verbundebene und Spannungen in z -Richtung treten besonders an den Rändern des Verbundes auf. Bis zu der fünffachen Verbunddicke vom Rand des Verbundes entfernt scheitert demnach der Ansatz der Theorie der dünnen Platten.

2.4.3.1 Materialgesetz

Wird ein Sinterkörper aus Schichten aufgebaut, deren Sinterverhalten sich jeweils durch das linear-viskose Materialgesetz Gl. 2.18 beschreiben lässt, so dehnt sich jede Schicht aufgrund der Überlagerung von Sinterspannung σ_s und Verbundspannungen, die auf ein Testvolumen wie eine äußere Spannung wirken.

Für die radialen Dehnungen $\epsilon_r(z)$ im Verbund lässt sich der kinematische Ansatz

$$\begin{aligned}\epsilon_r(z) &= \epsilon_{xx}(z) = \epsilon_{yy}(z) \\ &= \epsilon_0 - z \cdot \kappa\end{aligned}\quad (2.56)$$

formulieren. Die Definition der Dehnungen ist in Abb. 2.10 dargestellt. Dabei sind ϵ_0 die Dehnung bei $z = 0$ und κ die Krümmung des Verbundes. Mit $z = 0$ wurde hier per Konvention die Mittelebene des Verbundes bezeichnet. Die zeitliche Ableitung von Gl. 2.56 ist:

$$\dot{\epsilon}_r(z) = \dot{\epsilon}_0 - z \cdot \dot{\kappa} - \dot{z} \cdot \kappa. \quad (2.57)$$

Die Verbundspannungen sind biaxial, so dass sich für den Tensor der äußeren Spannungen schreiben lässt:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_r & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_r & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_m & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_m & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_m \end{pmatrix} + \underline{\underline{\sigma'}} \quad (2.58)$$

mit

$$\sigma_m = \text{isostatischer Spannungsanteil} = \frac{2}{3}\sigma_r \quad (2.59)$$

und

$$\underline{\underline{\sigma}}' = \text{Spannungsdeviator} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}\sigma_r & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}\sigma_r & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}\sigma_r \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

Damit gilt für die radiale Schwindung eines sinternden Verbundes bei z nach Gl. 2.15:

$$\dot{\epsilon}_r(z) - \dot{\epsilon}^f(z) = \frac{\frac{2}{3}\sigma_r(z)}{3K_v(z)} + \frac{\frac{1}{3}\sigma_r(z)}{2G_v(z)}. \quad (2.61)$$

Das lässt sich nach der Verbundspannung bei z umstellen:

$$\begin{aligned} \sigma_r(z) &= \frac{18G_v(z)K_v(z)}{3K_v(z) + 4G_v(z)} (\dot{\epsilon}_r(z) - \dot{\epsilon}^f(z)) \\ &= \frac{E_v(z)}{1 - \nu_v(z)} (\dot{\epsilon}_r(z) - \dot{\epsilon}^f(z)) \\ &= \frac{E_v(z)}{1 - \nu_v(z)} (\dot{\epsilon}_0 - z \cdot \dot{\kappa} - \dot{z} \cdot \kappa - \dot{\epsilon}^f(z)). \end{aligned} \quad (2.62)$$

2.4.3.2 Kräfte- und Momentgleichgewicht

Auf eine nicht eingespannte Platte wirkt keine äußere Kraft. Das Integral der Verbundspannung über die Dicke des Verbundes ist demnach Null:

$$\begin{aligned} 0 &= \int \sigma_r(z) dz \\ &= \int \frac{E_v(z)}{1 - \nu_v(z)} (\dot{\epsilon}_0 - z \cdot \dot{\kappa} - \dot{z} \cdot \kappa - \dot{\epsilon}^f(z)) dz. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Auf eine von außen unbelastete Platte wirkt auch kein äußeres Moment, was durch

$$\begin{aligned} 0 &= \int \sigma_r(z) z dz \\ &= \int \frac{E_v(z)}{1 - \nu_v(z)} (\dot{\epsilon}_0 - z \cdot \dot{\kappa} - \dot{z} \cdot \kappa - \dot{\epsilon}^f(z)) z dz \end{aligned} \quad (2.64)$$

ausgedrückt wird.

Kräfte- und Momentgleichgewicht Gl. 2.63 und Gl. 2.64 lassen sich nach $\dot{\epsilon}_0$ und $\dot{\kappa}$ auflösen.

2.5 Zirkoniumdioxid

Die stabile Phase von reinem Zirkoniumdioxid (ZrO_2) bei Normalbedingungen ist monoklin (Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{C}$, theoretische Dichte $5,8 \text{ g cm}^{-3}$). Bei Temperaturen oberhalb 1170°C wandelt es um in das tetragonale Polymorph (Raumgruppe $\text{P4}_2/\text{nmc}$, theoretische Dichte $6,1 \text{ g cm}^{-3}$). Diese Umwandlung geht mit einer Volumenabnahme einher. Findet eine Phasenumwandlung während des Abkühlens nach dem Sintern statt, so werden die Sinterkörper durch zahlreiche Risse zerstört. Da die Sintertemperaturen herkömmlicher Pulverrohstoffe über 1170°C liegen, lassen sich damit keine dichten, monoklinen Sinterkörper herstellen. Erst die Verwendung äußerst feiner Rohstoffe gestattet deren Herstellung durch Sintern bei niedrigeren Temperaturen [Sch00, Sch98]. ZrO_2 kann allerdings mit Y, Mg, Ca oder Ce dotiert werden, um eine tetragonale oder kubische Phase zu stabilisieren. Bei Verwendung von 3 Mol-% Y_2O_3 in ZrO_2 (*3Y-TZP*) bildet sich ein bei Raumtemperatur metastabiles Gefüge mit monoklinen und tetragonalen Anteilen, dessen theoretische Dichte mit $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ abgeschätzt wird. Der tetragonale Anteil steht in dem Gefüge unter Druck und wird dadurch auch bei Raumtemperatur stabilisiert (*Gefügestabilisierung*) [Gar78].

Eine Stabilisierung der tetragonalen Phase entsteht außer durch Temperatur, Dotierung und Druck auch durch kleine Korngrößen. In diesem Fall erzeugt die Oberflächenspannung des Pulvers einen Gibbs-Thomson-Druck im Innern der Pulverteilchen, der die tetragonale Phase als Hochdruckphase stabilisiert.

Für undotiertes ZrO_2 und für 3Y-TZP wurden Dihedralwinkel zwischen 120° und 160° gemessen [Mil89]. Aus Neutronenbeugungsexperimenten ergaben sich die Volumina Ω , die mit einem Diffusionsschritt transportiert werden, zu $0,07044 \text{ nm}^3$ für monoklines ZrO_2 und $0,06733 \text{ nm}^3$ für 3Y-TZP [How88].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Keramische Rohstoffe

Als keramische Rohstoffe für die untersuchten Proben dienten IZC0 (undotiertes ZrO_2) vom INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN, Saarbrücken, VP (undotiertes ZrO_2) der Firma DEGUSSA und zwei Chargen – hier AMR1 und AMR2 genannt – Pulver aus 3Y-TZP der Firma ADVANCED MATERIALS RESOURCES. Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die Pulverspezifikationen. Für AMR1 wurden keine Fremdatomgehalte bestimmt. Da AMR1 und AMR2

Tabelle 3.1: Verwendete keramische Pulverrohstoffe.

		IZC0	VP	AMR1	AMR2
spez. Oberfläche	[m ² /g]	112	52	39	32
monokl. Phasenanteil	[%]	<20	23	29	2,5
Fremdelementgehalt	[ppm]	<100 C ^a	90 C ^a		380 Ca ^b
			110 Cl		700 Fe ^b
			160 N		110 Na ^b

^anach Ausheizen bei 500°C an Luft

^bHerstellerangabe

Tabelle 3.2: Untersuchte Proben.

Bezeichnung	Z18	Z59	YZ29	YZS	ZP
Pulver	IZC0	VP	AMR1	AMR2	VP
Feststoffgehalt [Vol.-%]	44,2	48,8	55,8	50,1	33,9
Form	Folie	Folie	Folie	Folie	Paste
Dicke [mm]	1	1	1	0,5	ca. 0,2 ^a

^afrei sinternde Probe

gleich hergestellt wurden, werden für AMR1 die gleichen Konzentrationen angenommen.

3.1.2 Untersuchte Proben

Die ZrO₂-Pulver wurden zu fünf verschiedenen Proben verarbeitet, jeder der vier Pulver zu einer Folie und VP zusätzlich zu einer Siebdruckpaste. Tab. 3.2 fasst die Probenherstellung zusammen.

Die Verfahrensschritte zur Herstellung von Folien und Pasten werden im Folgenden beschrieben.

3.1.3 Folienherstellung

Die Herstellung der Folien umfasst die Aufbereitung eines Versatzes aus keramischem Pulver und einem Polymer und die Extrusion des Versatzes zu einer Folie. Die Verfahren sind bereits detailliert beschrieben worden [Sch98, Sch00].

Der Versatz wurde mit einem Aggregat des Typs Plasti-Corder PL 2000 der Firma BRABENDER in einer Knetkammer W 350 hergestellt, die auf 150–220°C temperiert wurde. Dazu wurden abwechselnd Ethylenvinylacetat (HN70 der Firma ENICHEM, Molgewicht 132 500 g mol⁻¹), Decansäure der Firma MERCK als Dispergierhilfe und die in Tab. 3.2 angegebene Pulvermenge zugegeben. Der Versatz wurde dann über 15 min mit Drehzahlen bis zu 100 min⁻¹ geknetet, wobei weiche Agglomerate des Pulvers aufgeschlossen wurden und der Versatz homogenisiert wurde.

Zur Folienextrusion ist das Aggregat Plasti-Corder PL 2000 mit einem Extrusionsvorsatz ausgestattet worden, dessen Förderschnecke einen Durch-

messer von 19 mm und eine Länge von 475 mm besaß. Einzugszone und Extrusionsdüse wurden auf 200–220°C geheizt. Zwei Extrusionsdüsen wurden eingesetzt, deren Kanäle Querschnitte von 1 mm x 10 mm und 0,5 mm x 75 mm besaßen.

3.1.4 Pastensynthese und -verarbeitung

Die Pasten enthalten die in Tab. 3.2 genannte Menge keramisches Pulver und verwenden Acrylatoligomere als Binder. Sie wurden durch vierfachen Durchlauf durch einen Dreiwalzenstuhl homogenisiert.

Die Pasten eigneten sich zum Siebdruck auf Mylarfolie der Firma TORYA oder auf die Folie YZS. Dazu wurde die Folie auf den Drucktisch einer Siebdruckmaschine Typ Microtronic der Firma EKRA gelegt und mit einem Sieb mit 75 μm Maschenweite bei 80 μm Absprunghöhe bedruckt. Die Druckschichten wurden bei Raumtemperatur 10 min gelagert, damit sich eventuell abgebildete Siebstrukturen ausgleichen konnten. Danach wurden die bedruckten Folien 20 min in einem mit 80°C vorgeheizten Ofen getrocknet und konnten gegebenenfalls erneut bedruckt werden.

3.1.5 Probengeometrie

Die frei sinternden Proben aus der Paste ZP wurden auf etwa 10 mm x 10 mm zugeschnitten und waren vor dem Sintern etwa 200 μm dick. Die anderen Proben wurden auf etwa 25 mm x 4 mm zugeschnitten. Die maßstäbliche Probengeometrie der Verbunde mit ungefähren Abmessungen nach dem Sintern ist in Abb. 3.1 zu sehen. Abb. 3.1(a) zeigt die Fläche, die während der Schwindungsmessung sichtbar war und Abb. 3.1(b) die Seite, die bei Krümmungsmessungen ausgewertet wurde. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, wurden die vor dem Sintern etwa 0,5 mm x 4 mm messenden Stirnflächen angeschrägt, so dass sie während der Schwindungsmessung auch bei einer gekrümmten Probe nicht zu sehen waren.

3.1.6 Entbinderung

Die Proben wurden in einem Schutzgasofen Typ KG20/35 der Firma RHODE mit gasdichter Muffel entbindert. Dazu wurden sie in Stickstoff-Atmosphäre mit 50 K/h auf 240°C, mit 15 K/h auf 300°C, mit 30 K/h auf 400°C und mit 10 K/h auf 450°C geheizt.

Die so entbinderten Körper enthalten 1,1–1,7 Gew.-% Kohlenstoff [Sch98]. Durch Heizen an Luft mit 50 K/h auf 500°C wurde der Gehalt auf 100 ppm reduziert.

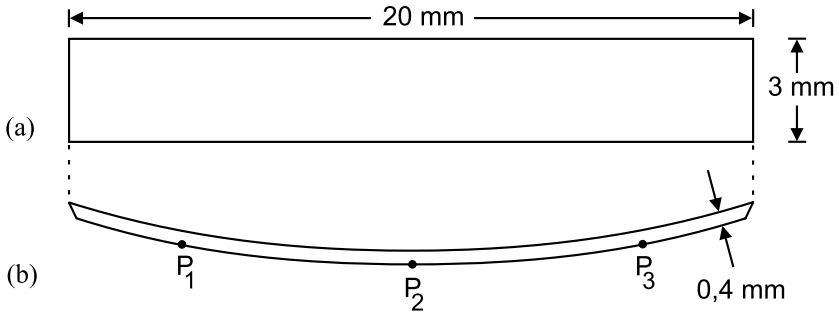


Abbildung 3.1: Maßstäbliche Probengeometrie für die optische Dilatometrie mit ungefähren Abmessungen nach dem Sintern. (a) Aufsicht wie bei einer Dehnungsmessung. (b) Seitenansicht wie bei einer Krümmungsmessung. Die Lage der Punkte P₁, P₂ und P₃ zur Krümmungsmessung ist markiert.

Diese Wärmebehandlung bewirkte gleichzeitig eine Festigkeit der Proben, die eine einfache Handhabung (Lagerung und Transport in das optische Dilatometer) erlaubte.

3.2 Stickstoffadsorption

Spezifische Oberflächen der Pulverrohstoffe sowie Porenverteilungen von gesinterten Proben wurden durch Stickstoffadsorption mit einem ASAP 2010 der Firma MICROMERITICS gemessen. Dazu wurde bei -195°C zunächst das absorbierte, dann das desorbierte Volumen als Funktion des Stickstoffdrucks mit je 40 Datenpunkten aufgenommen.

Aus der so gemessenen Isotherme des Typs IV nach Brunauer-Klassifikation wurde bei niedrigem Druck ($<25\%$ des Sättigungsdrucks) die Oberfläche bestimmt. Die Porenvolumenverteilung ergibt sich aus der Desorptionskurve nach der Methode von Barret, Joyner und Halenda. Die Theorie nimmt zylindrische Poren an.

Vor der Messung wurden die Proben zunächst 3 h bei 300°C ausgeheizt und gewogen, so dass die gemessene Oberfläche in eine spezifische Oberfläche umgerechnet werden konnte.

3.3 Korngrößenmessung

Prinzip

Korngrößen wurden nach einem *Durchmesserverfahren* (englisch: *linear intercept*) bestimmt. Diese Methode ist an Bildern von geschliffenen Flächen standardisiert (ASTM-Norm E112). Dazu werden eine Reihe von Geraden über das Bild gelegt, die in verschiedene Richtungen zeigen und sich möglichst wenig gegenseitig überschneiden. Die Schnittpunkte der Geraden mit den Rändern von Körnern werden markiert. Die mittlere Länge der durch die Markierungen definierten Geradenabschnitte ergibt, mit einem Umrechnungsfaktor von 1,560 multipliziert die Korngröße. Poren und eventuelle Fremdphasen werden aus der Mittelung herausgelassen. Für eine ausreichende Statistik wurden an jeder Probe mindestens 200 Körner an zwei verschiedenen Bildern ausgewertet. Die Markierung der Körner und die Auswertung der Korngröße geschah mit dem Programm LINCÉ[©].

Korngrößenmessung an Bruchflächen

Die Korngröße der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben war teils so klein, dass sie an Bildern von Schliffen nicht bestimmt werden konnte. Statt dessen wurden Korngrößen an Bildern von Bruchflächen bestimmt, die einen genügend hohen Kontrast zeigten, um die Körner deutlich voneinander zu unterscheiden. Typische Bruchbilder von Proben niedriger Dichte sind in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 in Kap. 5.2.1 gezeigt.

Dazu wurden Splitter von den Proben abgeschlagen und in einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop Modell XL30 FEG der Firma PHILIPS mit einer Feldemissionskathode bei 100 000- bis 200 000-facher Vergrößerung untersucht. Der Umrechnungsfaktor ist für die Messung an Bruchflächen neu ermittelt worden. Dazu wurde an einer Probe die Korngröße sowohl an einem Schliff als auch an Bruchflächen bestimmt. Die Korngröße dieser Probe war mit 130 nm groß genug, um an einem Schliff bestimmt zu werden. Für diese Kalibrierung wurde eine bessere Statistik herangezogen mit über 400 Körner auf je 4 Bildern des Schliffs und der Bruchflächen. Auf Bildern von Bruchflächen erschienen die Körner 5,6% größer als auf Bildern von Schliffen. Dem wurde dadurch Rechnung getragen, dass der Umrechnungsfaktor für Bruchflächen gleich $1,560/1,056 = 1,477$ gewählt wurde.

Einfluss der Porosität

Auf Bildern von Schliffen kann Porosität erkannt werden und bei der Korngrößenmessung berücksichtigt werden. An Bruchflächen lässt sich dagegen

keine Porosität erkennen, sondern nur an Stellen vermuten, wo einige Körner weiter zurück liegen.

Porosität vergrößert daher die Rauigkeit der betrachteten Bruchfläche. Das hat zwei Effekte zur Folge:

- Geht eine Bruchfläche durch eine Pore, so können die hinter ihr liegenden Körner erkannt werden. Bei Aufnahmen von Schliffen ist dies meist nicht möglich.
- Im Vordergrund liegende Körner erscheinen größer als in Schliffen und können weitere Körner verdecken.

Die aufgelisteten Effekte haben gegensätzliche Einflüsse auf die Korngrößenmessung. Sie lassen sich nicht näher quantifizieren. Der Einfluss der Porosität auf die Korngrößenmessung an Bruchflächen wurde deshalb nicht korrigiert. Der statistische Fehler durch die endliche Anzahl der ausgewerteten Körner und der systematische Fehler durch Porosität wurden zusammen auf 10% geschätzt.

3.4 Konventionelle Dilatometrie

Dilatometrie bezeichnet die Messung der räumlichen Ausdehnung einer Probe während der Wärmebehandlung. Dazu wird üblicherweise eine Probe von einem in Längsrichtung beweglichen Gestänge in einem Ofen abgetastet. Substrate, die so hergestellt waren wie die in dieser Arbeit verwendeten, wurden mit einem Dilatometer untersucht, das gleichzeitig die Längenänderungen in zwei Richtungen messen konnte. Die Verschiebungen des Messgestänges wurden mit induktiven Wegaufnehmern mit einer Auflösung von 10 μm gemessen.

Die Messung der komplexen Geometrieänderungen eines Verbundes ist mit einem solchen Aufbau jedoch nicht möglich.

3.5 Optische Dilatometrie

Eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand in der Konstruktion und dem Aufbau einer Messapparatur, mit der Geometrieänderungen an Folien und an Verbunden gemessen werden können. Dies wurde durch ein optisches Dilatometer realisiert.

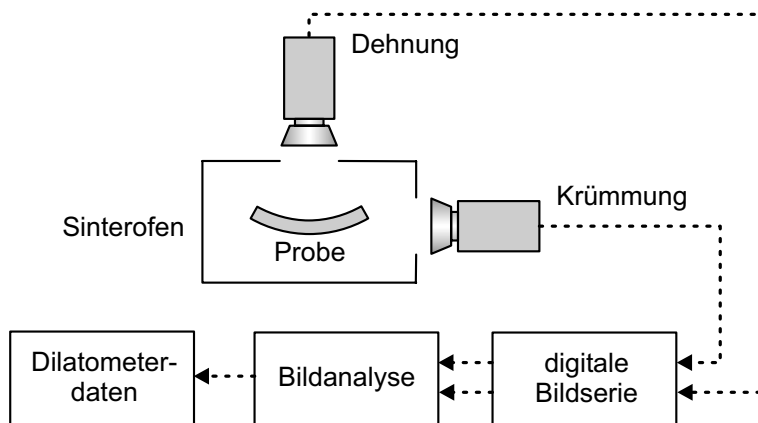


Abbildung 3.2: Prinzip der optischen Dilatometrie.

3.5.1 Funktionsweise

Abb. 3.2 zeigt das Prinzip der Messung. In einem Sinterofen (VMK 1320 der Firma LINN) befanden sich Fenster, durch die eine CCD-Kamera Modell TK-1070E der Firma JVC die Probe aufnahm. Eine Videokarte Typ Meteor der Firma MATROX digitalisierte die Bilder und las sie in einen Rechner ein. Während des Sinterns wurde alle 1 bis 4 Minuten eine Serie von je 5 bis 15 Bildern aufgenommen und gespeichert. Die Proben wurden während des Sinterns durch ein analytisches Bildverarbeitungsprogramm (QWin V2.1 der Firma LEICA) detektiert und an ihrem Bild Geometrieänderungen ausgemessen.

Optische Probendetektion

Die weißen Proben wurden vor einen Hintergrund aus dunkelgrauem SiC platziert, so dass sie durch ihren Helligkeitskontrast detektiert werden konnten. Dazu wurden sie durch die Fenster in der Ofenwand mit einer Halogenlampe Typ EKE der Firma OSRAM bestrahlt, die sich neben ihrer hohen Leistung von 150 W durch ihren hohen Anteil an kurzwelliger Strahlung auszeichnet. Dem überlagerte sich die Wärmestrahlung des Ofens. Vor die CCD-Kamera wurde ein Blaufilter Typ BG 7 von 2 mm Dicke geschaltet, der die überwiegend infraroten und roten Anteile der Wärmestrahlung herausfilterte. Im durchgelassenen Bereich mit Wellenlängen $< 550 \text{ nm}$ konnte die Wärmestrahlung des Ofens bis zu Temperaturen von 1200°C von der externen Beleuchtung überstrahlt und die Proben sicher detektiert werden.

Schwindungsmessung

Um Längenänderungen zu messen, nahm die Kamera von oben die Proben auf, die auf einer SiC-Platte lagen. Von den detektierten Bildern der Probe wurde die Fläche A in Einheiten von Bildpunkten vermessen. Da sich sowohl die frei sinternden Proben, als auch die untersuchten Verbunde in der Verbundebene isotrop dehnten, konnte aus der Fläche die lineare, technische Schwindung ermittelt werden:

$$\epsilon_0 = \frac{\sqrt{A(t)} - \sqrt{A(t_0)}}{\sqrt{A(t_0)}}. \quad (3.1)$$

ϵ_0 enthält neben der Dehnung durch Sintern auch die Wärmeausdehnung der Proben. Bei der Ermittlung der relativen Dichte muss diese korrigiert werden. Die Dehnungen ϵ_0 in der Verbundebene und ϵ_z senkrecht dazu, sowie die relative Dichte ρ_{end} zur Zeit t_{end} am Ende des Sinterns hängen mit der relativen Dichte während des Sinterns wie folgt zusammen:

$$\rho(t) = \rho_{end} \cdot \left(\frac{1 + \epsilon_0(t_{end})}{1 + \epsilon_0(t)} \right)^2 \cdot \frac{1 + \epsilon_z(t_{end})}{1 + \epsilon_z(t)} \cdot \left(\frac{1 + \alpha T(t)}{1 + \alpha T(t_{end})} \right)^3. \quad (3.2)$$

Für frei sinternde, isotrope Proben gilt $\epsilon_z = \epsilon_0$ und damit

$$\rho(t) = \rho_{end} \cdot \left(\frac{1 + \epsilon_0(t_{end})}{1 + \epsilon_0(t)} \cdot \frac{1 + \alpha T(t)}{1 + \alpha T(t_{end})} \right)^3. \quad (3.3)$$

Krümmungsmessung

Zur Krümmungsmessung wurde die CCD-Kamera seitlich vom Ofen angebracht, um die Seitenfläche der liegenden Probe sehen zu können. An der unteren Kante des detektierten Bildes der Probe wurden drei Punkte P_1 , P_2 und P_3 markiert, die wie in Abb. 3.1(b) verteilt lagen. Während des gesamten Sinterns lagen die Punkte P_1 und P_3 mindestens 3 mm von den angeschrägten Rändern des Verbundes entfernt, in deren Nähe sich Randeffekte ergeben, von denen die Messung unbeeinflusst bleiben sollte. Durch die drei Punkte wurde ein Kreis gelegt, dessen inverser Radius die Krümmung κ des Verbundes ist.

Zur Überprüfung, ob der Verbund über seine Länge gleichmäßig gekrümmt ist, wurden an einem Bild insgesamt 20 Punkte markiert. Sie reichten über die in Abb. 3.1(b) gezeigte Breite zwischen den Punkten P_1 und P_3 hinaus bis an die angeschrägten Ränder des Verbundes heran. Alle Punkte lagen mit einer Abweichung von höchstens einem Bildpunkt (Einheit Pixel, Kurzform pix) der CCD-Kamera auf einem Kreis. Der Verbund ist also

gleichmäßig gekrümmt. Ein Einfluss der Ränder auf die Krümmung war nicht festzustellen.

3.5.2 Auflösung

Digitalisierungsfehler

Die Auflösung eines einzelnen Bildes ist zunächst durch den Digitalisierungsfehler der CCD-Kamera beschränkt. Deren Auflösung betrug $768 \text{ pix} \times 576 \text{ pix}$. Durch die Verwendung eines Objektivs mit 45 mm Brennweite bei einer Diagonalen des CCD-Chips von 1/2 Zoll und einem Objektstand von etwa 200 mm füllte die Probe die Breite des Bildes vor dem Sintern weitgehend aus.

Wenn zwischen den Punkten P_1 und P_3 in Abb. 3.1(b) 400 pix liegen und der Fehler in der Bestimmung der drei Punkte 1 pix beträgt, so ergibt das bei einer Krümmung von 30 m^{-1} einen Fehler der Krümmungsmessung von $1,5 \text{ m}^{-1}$. Wenn bei der Messung der Dehnung der Rand der Probe nur auf 1 pix genau bekannt ist, so beträgt der Fehler der gemessenen Fläche 1,3% und der daraus folgenden linearen Dehnung nach Gl. 3.1 etwa 0,9% der Ausgangslänge.

Flimmern des Bildes

Der aus den Fluktuationen der Datenpunkte bestimmte Fehler ist jedoch größer als der Fehler durch die Digitalisierung des Bildes. Das liegt vor allem an Konvektionsströmen, die ein Flimmern des Bildes verursachten. Die Konvektion setzte bei $T > 240^\circ\text{C}$ ein und kam durch Temperaturgradienten zwischen den seitlich an der Ofenwand angebrachten Heizern und dem Innern der Ofenkammer zustande. Um die Effekte gering zu halten, wurde das Fenster in der Ofendecke, durch das die Probendehnung aufgenommen wurde, mit einer Platte aus Quarzglas abgedeckt.

Durch die Konvektion wurden die Bilder der Proben unreproduzierbar verzerrt. Das wurde dadurch ausgeglichen, dass pro Datenpunkt nicht ein Bild, sondern je eine Serie von 5 bis 15 Bildern aufgenommen und die daraus gewonnenen Messergebnisse gemittelt wurden. Dies verringert den statistischen Fehler um einen Faktor $1/\sqrt{5}$ bis $1/\sqrt{15}$. Darüber hinaus wurde überprüft, ob durch die Konvektion ein systematischer Fehler auftritt. Dazu wurden die Messdaten von dichten Proben aus Al_2O_3 mit herkömmlichen Dilatometermessungen verglichen. Sobald das Flimmern des Bildes auftrat, erschien die Probe im optischen Dilatometer um bis zu 0,75% linear zu groß. Der Vergrößerungsfaktor war abhängig von der Temperatur, aber unabhängig von der Lage der Probe und damit auch unabhängig von der Probengröße.

Er wurde bei allen Messungen der Dehnung und der Krümmung korrigiert.

Um den Messfehler zu minimieren, wurden möglichst viele Bilder ausgewertet. Die Anzahl richtete sich nach der Geschwindigkeit des auswertenden Rechners und der Kapazität des Mediums zum Zwischenspeichern der Bilder. Es wurde sichergestellt, dass beim Aufheizen mindestens alle 10°C die Bildserie für einen gemittelten Datenpunkt aufgenommen wurde.

Effektiver Fehler

Aus der Streuung der so gemessenen Datenpunkte entnimmt man einen effektiven Fehler $\Delta\epsilon_0$ der linearen Dehnungsmessung von 0,05% der Ausgangslänge. Bei einer Probe von 10 mm x 10 mm ist der absolute Fehler $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$.

Die Krümmungsmessung ist mit einem effektiven Fehler $\Delta\kappa$ von 5 m^{-1} behaftet. Verglichen mit typischen gemessenen Krümmungen zwischen 10 m^{-1} und 60 m^{-1} ist der Fehler groß. Aus dem Grund wurden die Krümmungsdaten nochmals durch eine approximierende Splinefunktion geglättet.

Kapitel 4

Theoretische Ergebnisse

4.1 Kontinuumsmechanischer Ansatz des freien, isothermen Sinterns

In diesem Kapitel werden für freies und isothermes Sintern die Verdichtungs- und Kornwachstumsgleichungen Gl. 2.29 und Gl. 2.31 vereinfacht. Ohne weitere Einschränkungen ergeben sich daraus die Sinterpfade in der parameterfreien und expliziten Form $G(\rho)$ (Kap. 4.1.1). Die Sinterpfade für das Sintermodell, das den durchgeführten Simulationen zugrunde liegt, werden vorgestellt (Kap. 4.1.2), und es wird gezeigt, dass unter Umständen selbst bei beliebig langem Sintern eine vollständige Verdichtung des Materials ausgeschlossen ist (Kap. 4.1.3).

4.1.1 Parameterfreie Darstellung des Sinterpfades

Üblicherweise werden Sinterpfade, wenn sie auf einem mikrostrukturellen Sintermodell beruhen, durch gleichzeitiges Lösen der Verdichtungs- und Kornwachstumsgleichungen für freies Sintern Gl. 2.29 und Gl. 2.31 berechnet. Das liefert $G(t)$ und $\rho(t)$ als eine mit der Zeit t parametrisierte Form des Sinterpfades. Wie in den Ansätzen zur „Master Sintering Curve“ (Kap. 2.2.7) beschrieben wurde, ist es wünschenswert, eine parameterfreie Darstellung des Sinterpfades $G(\rho)$ zu ermitteln, die auch eine mögliche Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. In dieser übersichtlichen Darstellungsweise kann im Vergleich zu der parametrisierten Form die mikrostrukturelle Entwicklung einfacher beschrieben und diskutiert werden. Ferner kann $G(\rho)$ in die Verdichtungsgleichung eingesetzt werden, mit der dann in nur einer Gleichung die Verdichtung unter Berücksichtigung des Kornwachstums be-

schrieben wird. Der folgende Ansatz ist im Gegensatz zur „Master Sintering Curve“ unabhängig von den relevanten Sintermechanismen und ihrer Temperaturabhängigkeit, so lange Sintern und Verdichtung durch Gl. 2.29 und Gl. 2.31 beschrieben werden können.

Die Steigung des Sinterpfades $dG/d\rho$ wird durch den Ansatz

$$\frac{dG}{d\rho} = \frac{\dot{G}}{\dot{\rho}} \quad (4.1)$$

bestimmt, der für freies Sintern durch Einsetzen von Gl. 2.29 und Gl. 2.31 zu

$$\frac{dG}{d\rho} = G^{n-m+1} \cdot \frac{\hat{\mathcal{D}}}{\mathcal{D}} \cdot \frac{\hat{\Phi}}{\Phi \cdot \rho} \quad (4.2)$$

wird.

Der Ansatz der „Master Sintering Curve“ (Kap. 2.2.7) ist, dass $\hat{\mathcal{D}}/\mathcal{D}$ unabhängig von der Temperatur ist. Dann ist auch G eine eindeutige, vom Temperaturprogramm unabhängige Funktion von ρ . Dies ist nach der Auflistung verschiedener \mathcal{D} und $\hat{\mathcal{D}}$ in Tab. 2.1, Kap. 2.2.4, der Fall, wenn die Verdichtung durch Korngrenz- oder Volumendiffusion erfolgt, intrinsische Korngrenzmobilität oder Oberflächendiffusion die Kornwachstumsrate bestimmen und ferner die zugehörigen Aktivierungsenergien gleich sind. Dann heben sich alle temperaturabhängigen Terme von $\hat{\mathcal{D}}$ gegen die von \mathcal{D} in $\hat{\mathcal{D}}/\mathcal{D}$ auf.

Der hier angenommene Ansatz macht diese Einschränkung nicht. Allerdings wird die Annahme gemacht, dass \mathcal{D} und $\hat{\mathcal{D}}$ während einer Sinterung konstant sind, was isothermes Sintern bedeutet. Man erhält dann aus Gl. 4.2 nach Separation der Variablen und Integration eine parameterfreie Darstellung des Sinterpfades, für die man $n = m$ und $n \neq m$ unterscheiden muss:

(A) $n \neq m$:

$$\begin{aligned} G^{-n+m} - G_0^{-n+m} &= (-n+m) \frac{\hat{\mathcal{D}}}{\mathcal{D}} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\hat{\Phi}(\rho', \psi)}{\Phi(\rho', \psi) \cdot \rho'} d\rho' \\ &= (-n+m) \underbrace{\frac{\hat{\mathcal{D}}}{\mathcal{D}}}_{\substack{\text{Material} \\ \text{Temperatur}}} \underbrace{\Sigma(\rho, \psi)}_{\text{Gefügemorphologie}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

(B) $n = m$:

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{G}{G_0} &= \frac{\widehat{\mathcal{D}}}{\mathcal{D}} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\widehat{\Phi}(\rho', \psi)}{\Phi(\rho', \psi) \cdot \rho'} d\rho' \\
 &= \underbrace{\frac{\widehat{\mathcal{D}}}{\mathcal{D}}}_{\substack{\text{Material} \\ \text{Temperatur}}} \underbrace{\Sigma(\rho, \psi)}_{\text{Gefügemorphologie}}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

mit dem einheitenlosen reduzierten Sinterpfad

$$\Sigma(\rho, \psi) = \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\widehat{\Phi}(\rho', \psi)}{\Phi(\rho', \psi) \cdot \rho'} d\rho', \tag{4.5}$$

der alle für den Sinterpfad relevanten Informationen über das Modellgefüge zusammenfasst, aber unabhängig von dem spezifischen Material, der Temperatur und der anfänglichen Korngröße ist. G_0 ist die Korngröße in einem durch Konvention festzulegenden Referenzzustand mit der Dichte ρ_0 . Im Folgenden wird ρ_0 als die kleinste Dichte betrachtet, die durch das verwendete Sintermodell beschrieben werden kann, $\rho_0 = 70\% \text{TD}$.

Um Sinterpfade zu klassifizieren, die sich aus einem Sintermodell für das Endstadium des Sinterns [Cob61] ergeben, schlugen schon Handwerker *et al.* [Han84] einen Kornwachstumsparameter vor, der im Wesentlichen aus $\widehat{\mathcal{D}}/\mathcal{D}$ besteht. Sie zeigten, dass die berechneten Sinterpfade eine Schar von Funktionen bilden, die sich nur im Kornwachstumsparameter unterscheiden. Werden Gl. 4.3 und Gl. 4.4 nach G/G_0 umgeformt:

(A) $n \neq m$:

$$\frac{G}{G_0} = \left((-n + m) \cdot \frac{\widehat{\mathcal{D}}}{\mathcal{D}} G_0^{n-m} \cdot \Sigma(\rho, \psi) + 1 \right)^{\frac{1}{-n+m}}, \tag{4.6}$$

(B) $n = m$:

$$\frac{G}{G_0} = \exp \left(\frac{\widehat{\mathcal{D}}}{\mathcal{D}} \cdot \Sigma(\rho, \psi) \right), \tag{4.7}$$

so ist erkennbar, dass die Sinterpfade $G(\rho)/G_0$ bei freiem und isothermem Sintern von den zwei Größen ψ und $G_0^{n-m} \cdot \widehat{\mathcal{D}}/\mathcal{D}$ abhängen, von denen der zweite in Anlehnung an die Arbeit von Handwerker *et al.* als Kornwachstumsparameter bezeichnet werden kann. Für den Fall $n = m$ verschwindet

die Korngrößenabhängigkeit des Kornwachstumsparameters. Dieses Ergebnis ist unabhängig vom Diffusionsmechanismus und vom Sintermodell, solange Verdichtung und Kornwachstum in der Form von Gl. 2.29 und Gl. 2.31 beschrieben werden können.

4.1.2 Sinterpfade des verwendeten Sintermodells

Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Sintermodell werden Φ und $\hat{\Phi}$ in Kap. 2.2.6 vorgestellt. Daraus lässt sich Σ explizit berechnen. In Abb. 4.1 ist Σ für die Fälle, dass (a) die intrinsische Korngrenzmobilität oder (b) die Oberflächendiffusion die Kornwachstumsrate angeben, für $\psi = 130^\circ$ und $\psi = 170^\circ$ dargestellt. Die Kurven zu beiden Mechanismen haben verschiedene Formen, die nicht miteinander vergleichbar sind, da sie auf unterschiedlichen Funktionen basieren (Gl. 4.6 und Gl. 4.7). Gemeinsam ist ihnen jedoch, dass Σ und damit die Sinterpfade umso flacher ausfallen je größer ψ ist.

Abb. 4.2 zeigt die gewohnte Darstellung der Sinterpfade, die aus Abb. 4.1 durch Gl. 4.6 und Gl. 4.7 folgt.

Der Kornwachstumsparameter $G_0^{n-m} \cdot \hat{\mathcal{D}}/\mathcal{D}$ wurde für $\psi = 170^\circ$ so gewählt, dass die Sinterpfade denen mit $\psi = 130^\circ$ möglichst gut entsprechen. Diese Anpassung war bei beiden Kornwachstumsmechanismen möglich. Werden Dihedralwinkel und Kornwachstumsparameter gleichzeitig angemessen vergrößert, ergibt sich kein wesentlicher Einfluss auf den Sinterpfad.

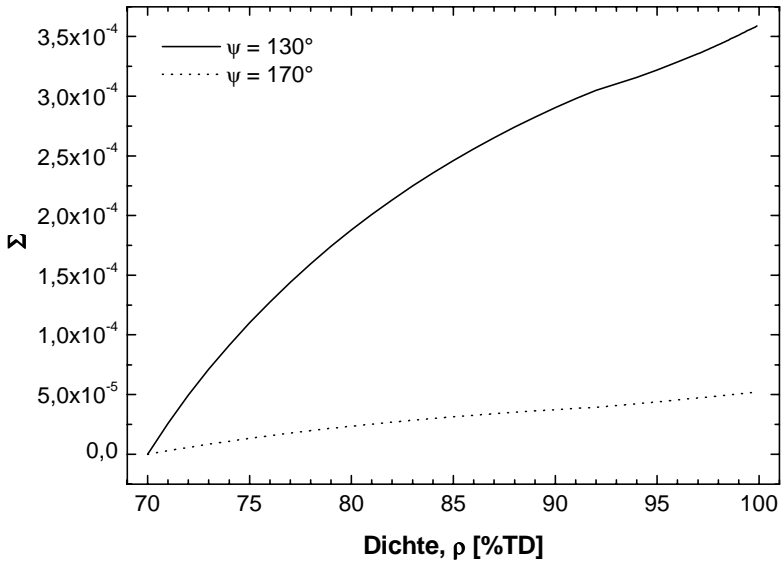
In Abb. 4.2(a) sind senkrechte Striche bei Dichten gezeichnet, bei denen die zugehörigen Korngrößen unendlich groß werden. Einige Sinterpfade enden mit endlicher Korngröße bei 100%TD. Wenn die intrinsische Korngrenzmobilität die Kornwachstumsrate bestimmt, kann es also unter Umständen zu einer maximalen Dichte ρ_{max} kommen, die das Material selbst bei beliebig langem Sintern nicht überschreitet. Wenn dagegen Oberflächendiffusion das Kornwachstum kontrolliert, so gehen alle Sinterpfade bei 100%TD gegen unendlich.

4.1.3 Maximal erreichbare Sinterdichte

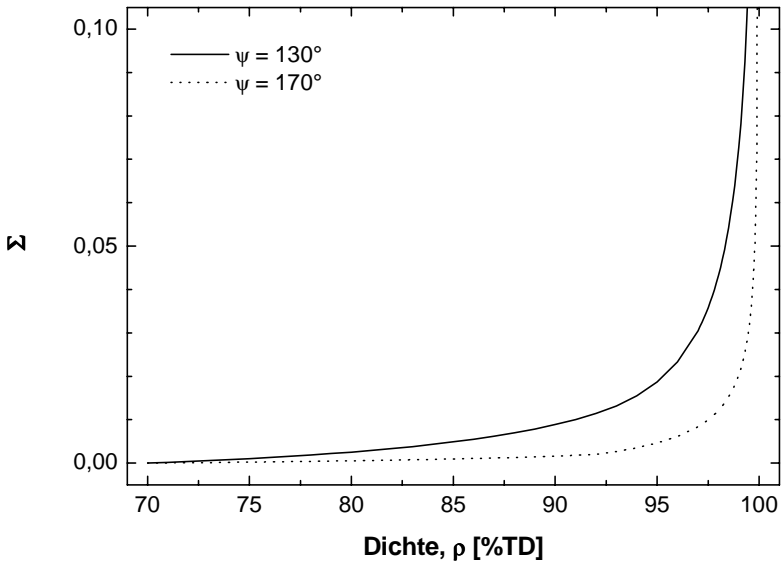
Unabhängig von den speziellen Annahmen des Sintermodells ergibt sich direkt aus Gl. 4.6 eine maximal erreichbare Dichte für den Fall, dass $n > m$. Dann ist der Exponent, mit dem die rechte Seite von Gl. 4.6 potenziert wird, negativ, und G/G_0 wird unendlich, wenn der Klammerausdruck Null wird. Wenn dies bei einer Dichte $\rho_{max} < 100\%TD$ geschieht, so ist ρ_{max} definiert durch

$$(-n + m) \cdot G_0^{n-m} \cdot \hat{\mathcal{D}}/\mathcal{D} \cdot \Sigma(\rho_{max}, \psi) + 1 = 0. \quad (4.8)$$

Wenn Σ für alle Dichten durch Σ_{max} beschränkt ist, so kann das Gefüge



(a)



(b)

Abbildung 4.1: Reduzierter Sinterpfad Σ des für die Simulationen verwendeten Modells für die Fälle, dass (a) die intrinsische Korngrenzmobilität und (b) die Oberflächendiffusion das Kornwachstum bestimmen.

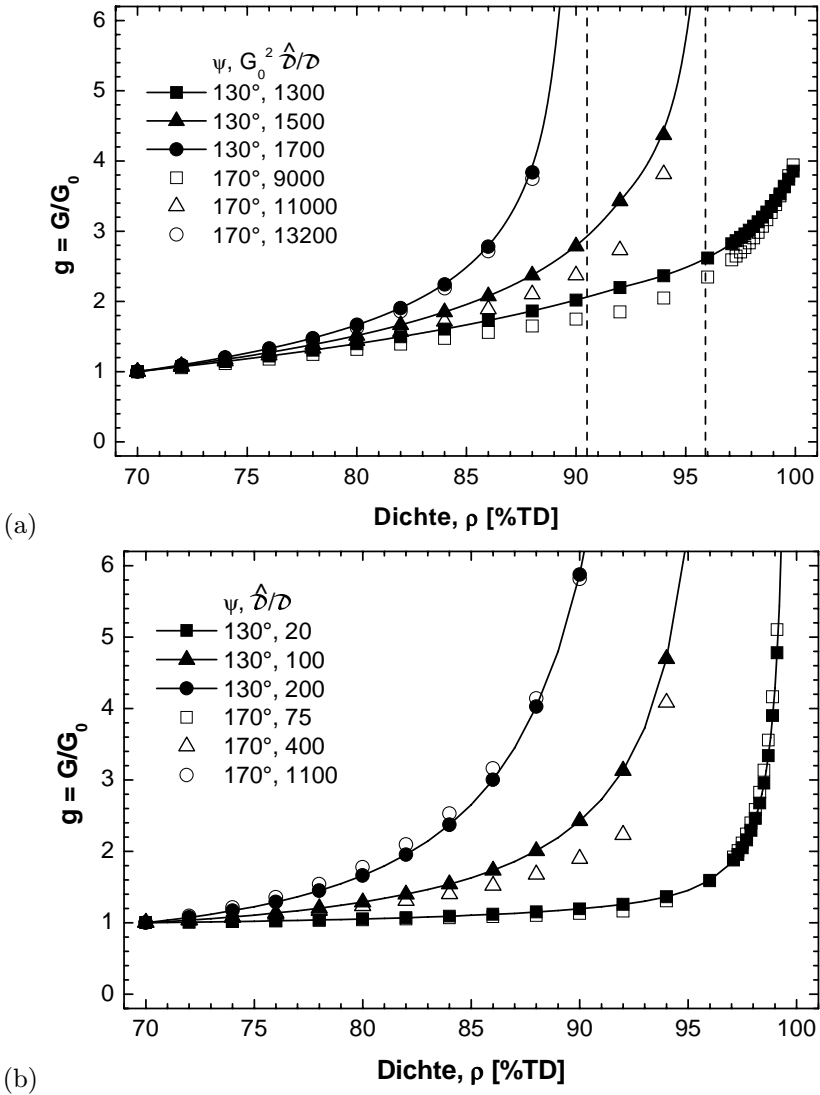


Abbildung 4.2: Sinterpfade nach dem für die Simulationen verwendeten Modell für die Fälle, dass (a) die intrinsische Korngrenzmobilität und (b) die Oberflächendiffusion das Kornwachstum bestimmen.

100%TD erreichen, wenn

$$(-n + m) \cdot G_0^{n-m} \cdot \hat{D}/\mathcal{D} \cdot \Sigma_{max} + 1 > 0. \quad (4.9)$$

Da $(-n + m) < 0$, muss dazu der Kornwachstumsparameter $G_0^{n-m} \cdot \hat{D}/\mathcal{D}$ ausreichend klein sein. Der Term \hat{D}/\mathcal{D} lässt sich beeinflussen, wenn die Aktivierungsenergie des Verdichtungsmechanismus größer ist als die des Kornwachstumsmechanismus. Dann lässt sich 100%TD erreichen, indem man bei höheren Temperaturen sintert. Sintern bei niedrigerer Temperatur führt dagegen im Allgemeinen auch bei langen Sinterzeiten nicht zur vollständigen Verdichtung.

Sind die Aktivierungsenergien von Verdichtungs- und Kornwachstumsmechanismus gleich groß, lässt sich 100%TD nur für eine ausreichend kleine Korngröße erreichen.

Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Sintermodell mit intrinsischer Korngrenzmobilität als Kornwachstumsmechanismus ist Σ nach oben beschränkt (Abb. 4.1(a)). Für große Werte von \hat{D}/\mathcal{D} wird deshalb keine vollständige Verdichtung erreicht.

4.2 Skalenabhängigkeit der Sinterpfade

In Kap. 2.3 wird beschrieben, dass der Einfluss der anfänglichen Korngröße auf die mikrostrukturelle Entwicklung beim Sintern experimentell schwierig zu bestimmen ist. Um zu klären, ob allein die schwierige Aufbereitung feiner Pulverrohstoffe die für nanokristalline Materialien häufig beobachtete schlechte Verdichtung verursacht, müssten identisch aufbereitete Gefüge unterschiedlicher Korngröße hergestellt werden, was praktisch unmöglich ist. Im Folgenden wird theoretisch untersucht, welchen Einfluss die Korngröße auf die mikrostrukturelle Entwicklung eines regelmäßigen, und von Herstellungsfehlern freien, Gefüges hat. Die Ergebnisse zu Sinterpfaden aus Kap. 4.1 reichen dazu nicht aus, da diese weder einen Wechsel von Sinter- und Kornwachstumsmechanismen annehmen noch eine gemeinsame Änderung von Korngröße und Sintertemperatur.

4.2.1 Wechsel von Kornwachstumsmechanismen

Für nanokristallines ZrO_2 bestimmt Korngrenzdiffusion die Verdichtung. Unklar ist dagegen, ob ein Wechsel des Kornwachstumsmechanismus stattfindet. Das verwendete Modell beschreibt zwei mögliche Mechanismen, die das Kornwachstum beeinflussen, die Oberflächendiffusion und die intrinsische Korngrenzmobilität. Welchen Beitrag in diesem Modell diese beiden

Mechanismen zur Kornwachstumsrate beitragen, ist durch den Quotienten P der beiden zugehörigen Terme in Gl. 2.44 gegeben:

$$P = S \cdot G^2 \cdot \frac{\hat{\Phi}_1}{\hat{\Phi}_2} \quad (4.10)$$

S ist das Verhältnis der zugehörigen Diffusionskonstanten, hier

$$S = \frac{M_b k T}{\Omega \delta_s D_s}. \quad (4.11)$$

S hängt vom Material und von der Temperatur ab.

Es ist zu beachten, dass Gl. 4.10 und Gl. 4.11 für einen einzelnen Zeitpunkt gelten, für den ρ , T und G auszuwerten sind.

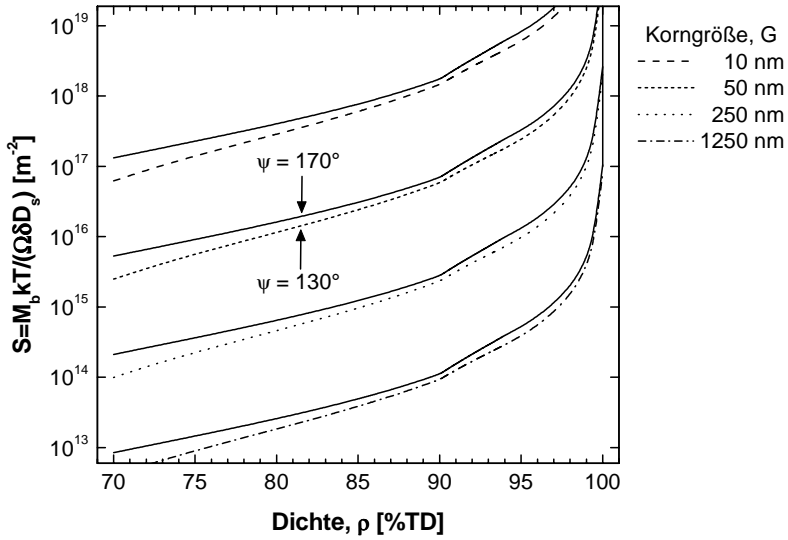
Abb. 4.3(a) zeigt eine Mechanismenkarte, die die Bedingungen angibt, unter denen die Oberflächendiffusion oder die intrinsische Korngrenzmobilität die Kornwachstumsrate bestimmen. Die eingezeichneten Linien $S_c(\rho)$ geben die Bedingung $P = 1$ in Gl. 4.10 an, unter denen beide Mechanismen den gleichen Einfluss auf die Kornwachstumsrate besitzen. Die gestrichelten Linien gelten für $\psi = 130^\circ$ und Korngrößen von 10 nm, 50 nm, 250 nm und 1250 nm, während die daneben liegenden Linien für $\psi = 170^\circ$ gelten. Der Einfluss des Dihedralwinkels ist klein im Vergleich zu dem Effekt der Korngröße.

Für $S > S_c$ (M_b groß, D_s klein) wird die Kornwachstumsrate überwiegend durch Oberflächendiffusion bestimmt, während für $S < S_c$ (M_b klein, D_s groß) die Poren so mobil sind, dass sie die Korngrenze nicht effektiv zurückhalten können, und die intrinsische Korngrenzmobilität die Kornwachstumsrate bestimmt. Der Übergang zwischen mittlerem und Endstadium des Sinterns ist an einem leichten Sprung der Kurven erkennbar. Dieser Sprung ist, wie in Kap. 5.1 näher beschrieben ist, geglättet worden, indem zwischen 90%TD und 94%TD S_c linear von dem Wert für das mittlere zu dem Wert für das Endstadium übergeht. Der Sprung zeigt, dass geschlossene Poren mobiler sind als offene und Korngrenzen schlechter zurückhalten können.

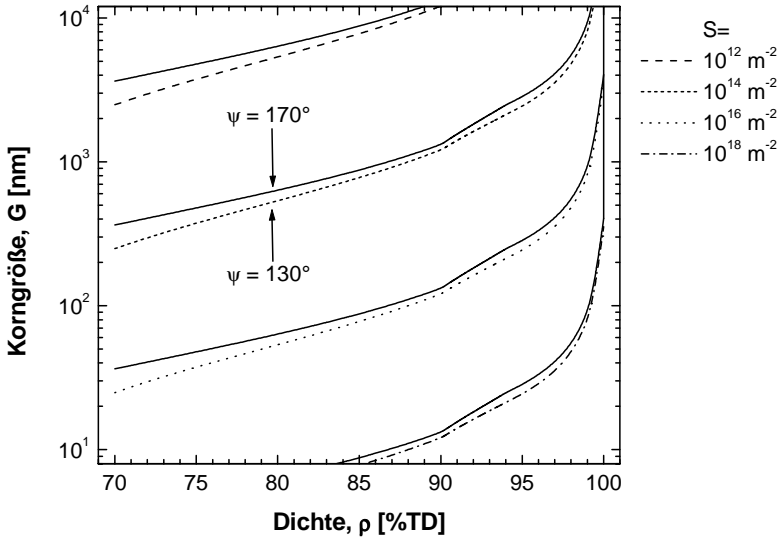
Abb. 4.3(a) enthält neben qualitativen Informationen auch quantitative. Bei einer gegebenen Korngröße und einem bekannten Dihedralwinkel entspricht jeder Punkt $S(\rho)$ einem Verhältnis P der Anteile von Oberflächendiffusion und intrinsischer Korngrenzmobilität an der Kornwachstumsrate entsprechend:

$$P = \frac{S(\rho)}{S_c(\rho, \psi)}. \quad (4.12)$$

Beispielsweise ist für $G = 250$ nm, $\psi = 130^\circ$ und $S = 10^{16} \text{ m}^{-2}$ bei



(a)



(b)

Abbildung 4.3: Bedingungen, unter denen Oberflächendiffusion oder intrinsische Korngrenzmobilität die Kornwachstumskinetik bestimmen in zwei äquivalenten Darstellungen. Die Linien markieren die Zustände (a) S_c bzw. (b) G_c (siehe Text) für $\psi = 130^\circ$ (gestrichelt) und $\psi = 170^\circ$ (durchgezogen).

$\rho = 85\% S_c = 10^{15} \text{ m}^{-2}$ und die Oberflächendiffusion hindert Körner zehnmal effektiver am Wachsen als die intrinsische Korngrenzmobilität. In Gl. 2.44 ist der Term proportional zu D_s^{-1} zehnmal so groß wie der Term proportional zu M_b^{-1} .

Abb. 4.3(b) enthält die gleichen Informationen wie Abb. 4.3(a), diesmal aber in einer Darstellung von G über ρ . Die eingezeichneten Linien geben die Bedingungen $G_c(\rho)$ an, für die $P = 1$ in Gl. 4.10 ist. Für $G > G_c$ dominiert Oberflächendiffusion die Kornwachstumsrate, für $G < G_c$ die intrinsische Mobilität. In dieses Diagramm kann ein Sinterpfad eingezeichnet werden. Ein möglicher Wechsel des Kornwachstumsmechanismus liegt dort vor, wo der Sinterpfad die zugehörige Kurve $G_c(\rho)$ überschneidet. Bei niedrigen Dichten kann Oberflächendiffusion die Kornwachstumsrate bestimmen, während sie für höhere Dichten, wenn die Poren kleiner sind, wenig Einfluss auf das Kornwachstum hat.

4.2.2 Kombiniertes Einfluss von Korngröße und Sinter-temperatur auf den Sinterpfad

Auch wenn beim Übergang zu kleineren Korngrößen oder höheren Dichten kein Wechsel des Kornwachstumsmechanismus stattfindet, können feinere Gefüge anderen Sinterpfaden folgen als gröbere. In realistischen Fällen ändert sich mit der Korngröße die Sintertemperatur, die in annehmbaren Zeiten zu Verdichtung führt. Die Sintertemperatur kann wiederum den Sinterpfad beeinflussen (s. Kap. 4.1.1).

Verdichtung und Kornwachstum wurden für Korngrößen von 10 nm, 50 nm, 250 nm und 1250 nm bei 70%TD simuliert. Die isothermen Sintertemperaturen wurden zusammen mit der Korngröße variiert, so dass der Sinterkörper nach 640 min nur auf Kosten eines sehr starken Kornwachstums weiter verdichtet werden konnte. Quantitativ ausgedrückt war das Kriterium für die Wahl der Sintertemperatur, dass nach 640 min eine Steigung des normierten Sinterpfades, $dG/(G_0 \cdot d\rho)$ von 1000 erreicht wurde. Der genaue Wert der Steigung beeinflusst die Ergebnisse nur unwesentlich.

Als realistische Werte für die Diffusionskonstanten von Korngrenz- und Oberflächendiffusion wurden die Ergebnisse der Auswertungen von Dilatometeruntersuchungen an 3Y-TZP übernommen, die in Kap. 5.2.2 vorgestellt werden (siehe Tab. 5.2):

$$\Omega \delta_b D_b(1000^\circ\text{C}) = 4,7 \cdot 10^{-59} \text{ m}^6/\text{s},$$

$$\Omega \delta_s D_s(1000^\circ\text{C}) = 9,8 \cdot 10^{-57} \text{ m}^6/\text{s}.$$

Die intrinsische Korngrenzmobilität wurde mit

$$M_b(1000^\circ\text{C}) = 10^{-20} \text{ m}^4(\text{Js})^{-1}$$

abgeschätzt, was für S nach Gl. 4.11 einen Wert von $1,8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ und

Tabelle 4.1: Fälle, für die Sinterpfade berechnet wurden.

Abb.	kornwachstumsraten- bestimmender Mechanismus	Aktivierungsenergien
4.4(a)	Oberflächendiffusion	$Q_b = 696 \text{ kJ mol}^{-1}$ $Q_s = 696 \text{ kJ mol}^{-1}$
4.4(b)	intrinsische Korngrenzmobilität	$Q_b = 696 \text{ kJ mol}^{-1}$ $Q_M = 696 \text{ kJ mol}^{-1}$
4.5(a)	Oberflächendiffusion	$Q_b = 696 \text{ kJ mol}^{-1}$ $Q_s = 478 \text{ kJ mol}^{-1}$
4.5(b)	intrinsische Korngrenzmobilität	$Q_b = 696 \text{ kJ mol}^{-1}$ $Q_M = 478 \text{ kJ mol}^{-1}$

damit eine realistische Größenordnung ergibt.

Aufbauend auf die Ergebnisse von Kap. 4.1.1 wurden vier Fälle unterschieden. Einerseits, dass die Kornwachstumsrate entweder durch Oberflächendiffusion oder durch die intrinsische Korngrenzmobilität allein bestimmt wird. Andererseits wurde für beide Mechanismen angenommen, dass ihre Aktivierungsenergie entweder kleiner oder gleich der Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion ist. Die spezifischen Werte der Aktivierungsenergien wurden ebenfalls an die Simulationen in Kap. 5.2.2 angelehnt (siehe Tab. 5.2). Tab. 4.1 fasst die vier Fälle, die unterschieden wurden, und die Aktivierungsenergien, die ihnen zugrunde liegen, zusammen.

Abb. 4.4 und Abb. 4.5 zeigen die errechneten Sinterpfade. Datenpunkte wurden bei isothermen Sinterzeiten von 0, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 und 640 min eingetragen.

In Abb. 4.4 werden gleiche Aktivierungsenergien für die Mechanismen angenommen, die die Verdichtungs- und Kornwachstumsraten bestimmen. Abb. 4.4(a) zeigt Sinterpfade unter der Annahme, dass die Oberflächendiffusion das Kornwachstum bestimmt. In diesem Fall wird der Sinterpfad weder von der Korngröße noch von der Sintertemperatur beeinflusst. Da die Temperaturen so angepasst sind, dass nach 640 min die gleiche Steigung des Sinterpfades erreicht war, sind nicht nur die Sinterpfade identisch, sondern auch $\rho(t)$ und $g(t)$, wie an den übereinander liegenden Symbolen bei festen Zeiten zu erkennen ist.

Wenn die intrinsische Korngrenzmobilität die Kornwachstumsrate be-

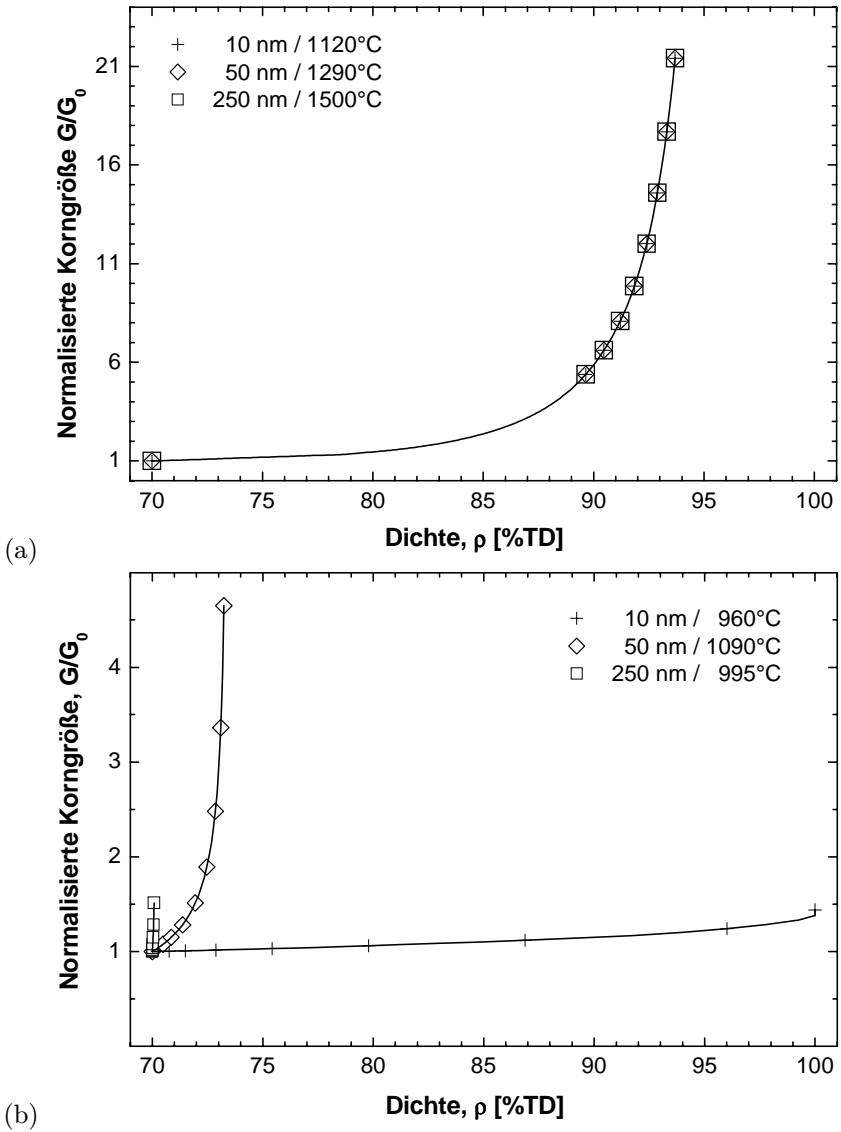
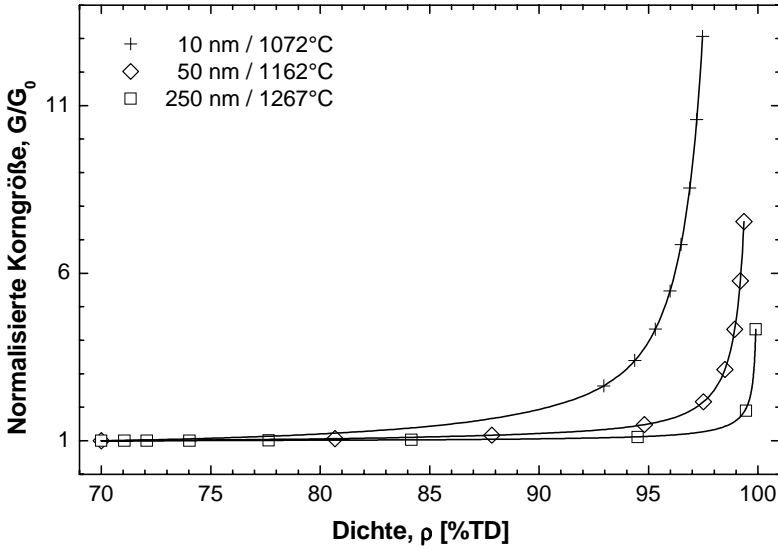
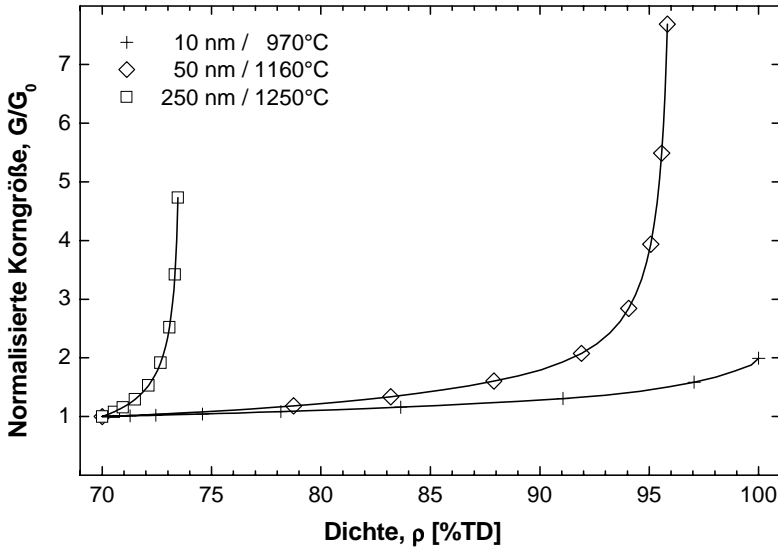


Abbildung 4.4: Sinterpfade für $Q_{\text{Verdichtung}} = Q_{\text{Kornwachstum}}$. Die Kornwachstumsrate wird kontrolliert durch (a) Oberflächendiffusion oder (b) intrinsische Korngrenzmobilität.



(a)



(b)

Abbildung 4.5: Sinterpfade für $Q_{\text{Verdichtung}} > Q_{\text{Kornwachstum}}$. Die Kornwachstumsrate wird kontrolliert durch (a) Oberflächendiffusion oder (b) intrinsische Korngrenzmobilität.

stimmt, sind die Sinterpfade um so flacher, je kleiner die Korngröße ist, wie in Abb. 4.4(b) zu sehen ist. Bei einer anfänglichen Korngröße von 10 nm wird das Material vollständig dicht, bevor deutliches Kornwachstum stattfindet. In diesem Fall wurde die Temperatur so gewählt, dass nach 640 min die volle Dichte erreicht wird. Material mit $G_0 = 50$ nm wurde nur 73%TD dicht, und Material mit $G_0 = 250$ nm konnte fast nicht verdichtet werden. Die Temperaturen wurden beim Übergang von 10 nm zu 50 nm und 250 nm nicht monoton erhöht. Die Änderung der Sinterpfade beruhte daher auf einem direkten Einfluss der Korngröße.

Wenn die Aktivierungsenergie des Verdichtungsprozesses größer als die des Kornwachstumsprozesses ist, so werden bei einer Erhöhung der Temperatur zwar beide Mechanismen beschleunigt, die Verdichtung aber mehr als das Kornwachstum. In diesem Fall führt kurzes Sintern bei hohen Temperaturen zu kleineren Körnern im Sinterkörper als Sintern bei niedrigeren Temperaturen. Dieser Fall ist in Abb. 4.5(a) dargestellt. Dort wurde angenommen, dass die Kornwachstumsrate durch Oberflächendiffusion bestimmt ist. Der Sinterpfad war umso steiler, je feiner das Gefüge ist. Material mit $G_0 = 10$ nm erreichte in nur 5 min 93%TD. Die Korngröße nahm aber auch um einen Faktor $g = 2,6$ zu, während gröbere Gefüge kaum Kornwachstum aufwiesen.

Wenn intrinsische Korngrenzmobilität die Kornwachstumsrate bestimmte, war die Situation gerade umgekehrt, wie Abb. 4.5(b) zeigt. Die Daten für $G_0 = 10$ nm wurden wieder für eine Temperatur berechnet, bei der das Material nach 640 min gerade dicht wurde. Material mit $G_0 = 50$ nm erreichte 96%TD, Material mit $G_0 = 250$ nm nur 73%TD.

Eine eingehende Diskussion der Gründe für dieses Verhalten folgt in Kap. 6.2.2.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse und Simulation

In diesem Kapitel werden die mit dem optischen Dilatometer untersuchte Verdichtung von frei sinternden Proben (Kap. 5.2) sowie gemessene Sinterschwindung und Krümmung von Verbunden (Kap. 5.3) vorgestellt. Die experimentellen Daten werden verglichen mit Ergebnissen von Simulationen, die in Kap. 5.1 beschrieben werden.

5.1 Simulation

Die Simulation baute auf der linear-viskosen Grundgleichung Gl. 2.18 und der Kornwachstumsgleichung Gl. 2.44 auf und nutzte das in Kap. 2.2.6 beschriebene Sintermodell, das σ_s , K_v , G_v und \dot{G} als Funktionen der Material- und Gefügekenngößen ausdrückt.

Die Integrale, die das Kräfte- (Gl. 2.63) und das Momentgleichgewicht (Gl. 2.64) einer kosinternden, dünnen, isotropen Platte beschreiben, wurden numerisch gelöst. Dazu wurde jede Schicht im Verbund in Ebenen unterteilt und die Integrale durch Summen über diese Ebenen ersetzt. Die Anzahl der Ebenen wurde variiert, um sicherzustellen, dass die Diskretisierungs- und die Rundungsfehler klein waren. Jede Schicht wurde demnach in 50 Ebenen unterteilt.

Verkrümmt sich ein Verbund während des Kosinterns, so wird eine ursprünglich homogene Schicht inhomogen. Dies wurde in den Simulationen dadurch berücksichtigt, dass für jede Ebene separat die Dichte, die Sinter-spannung, die Viskositäten und die Korngröße bestimmt wurden.

Kräfte- und Momentgleichgewicht wurden nach $\dot{\epsilon}_0$ und $\dot{\kappa}$ aufgelöst, die zusammen mit der Verdichtungsrate nach Gl. 2.20 die Schwindungsraten an jedem Ort im Verbund vollständig beschreiben.

Die Ratengleichungen für $\dot{\epsilon}_0$, $\dot{\kappa}$, $\dot{\rho}$ und \dot{G} (Gl. 2.44) wurden mit einem expliziten Zeitschrittverfahren integriert, bei dem mit jedem Schritt die Korngröße, die Dichte, die Temperatur, σ_s , K_v und G_v aktualisiert wurden. Ebenso wurden die Schichtdicken im Verbund und damit die Integrationsgrenzen für Kräfte- und Momentgleichgewicht (Gl. 2.63 und Gl. 2.64) aktualisiert.

Das Simulationsprogramm wählte automatisch kleine Zeitschritte, wenn entweder die Schwindungsrate oder die Krümmungsrate des Verbunds groß waren, und ansonsten größere Schritte. Die minimale Anzahl der Zeitschritte wurde variiert, um sicherzustellen, dass die numerischen Fehler klein waren. Demnach wurde sichergestellt, dass sich in einem Zeitschritt die Schwindung um weniger als 0,04% und die Krümmung um weniger als $0,06 \text{ m}^{-1}$ änderten.

Voraussetzung für die Simulation ist, dass die zu simulierende Probe überall thermodynamische Gleichgewichtsoberflächen ausgebildet hat, was bei $\rho > \rho_0 = 70\% \text{TD}$ angenommen wird. Dieser Zustand wird im Folgenden *Anfangszustand* genannt, um ihn vom *Grünzustand* nach dem Entbindern zu unterscheiden. Soweit wie möglich wurden Korngröße G_0 , Dichte, Temperatur, Schwindung und Krümmung der sinternden Gefüge zum Zeitpunkt des Simulationsbeginns gemessen und für die Simulation übernommen. Der Referenzpunkt, an dem alle Dehnungen und Krümmungen Null sind, ist der Grünzustand.

Die Dicken δ_b und δ_s der Schichten, in denen Korngrenz- und Oberflächendiffusion stattfinden, wurden zu $0,5 \text{ nm}$ abgeschätzt und die spezifische Korngrenzenergie γ_b zu 1 J/m^2 . Da einige der Parameter, die in das Sintermodell eingehen, insbesondere die Diffusionskonstanten und zugehörigen Aktivierungsenergien, nicht genau bekannt sind, wurde die Simulation in einen Simplex-Algorithmus eingebettet, der die Simulation immer wieder aufruft und dabei mehrere die Simulation steuernde Parameter gleichzeitig so verändert, dass die Simulationsergebnisse möglichst gut zu den experimentellen Ergebnissen passen. Die Abweichung Δ wurde durch die gewichtete Summe der Quadrate der Differenzen definiert:

$$\Delta = \left[\sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\epsilon_{0i}^{sim} - \epsilon_{0i}^{gem}}{0,15} \right)^2 + \left(\frac{\kappa_i^{sim} - \kappa_i^{gem}}{30 \text{ m}^{-1}} \right)^2 \right) \right]^{1/2}. \quad (5.1)$$

Die Summe geht über die insgesamt N Datenpunkte aller Messungen, die gleichzeitig angepasst wurden. Die Gewichtung von Schwindungs- und Krümmungsdaten erfolgte mit typischen gemessenen Werten von $0,15$ und 30 m^{-1} , respektive.

Tabelle 5.1: Korngrößen der untersuchten Proben bei 70%TD.

Heizrate	50 K/h	200 K/h	600 K/h
Z18	-	18 nm	-
Z59	-	59 nm	-
YZ29	-	29 nm	-
YZS	58 nm	48 nm	44 nm
ZP	76 nm	58 nm	48 nm

5.2 Frei sinterndes, nanokristallines Zirkoniumdioxid

In diesem Kapitel wird die gemessene Entwicklung der Dichte verschiedener Proben aus nanokristallinem monoklinem ZrO_2 und 3Y-TZP vorgestellt und mit simulierten Daten verglichen. Die Diffusionskonstanten und zugehörigen Aktivierungsenergien wurden so angepasst, dass die simulierte Verdichtung möglichst gut mit der gemessenen übereinstimmt (Kap. 5.2.2). Die so gefundenen Parameter dienen zur Voraussage der Verdichtung von weiteren frei sinternden Proben, die sich von den ersten durch das Temperaturprogramm des Sinterns und in einigen Fällen durch die Korngröße und die Herstellungsweise unterscheiden (Kap. 5.2.3). Zunächst werden jedoch die für das Sintern wichtigen Eigenschaften der Proben vorgestellt.

5.2.1 Probencharakterisierung

Aus Z18, Z59, YZ29, YZS und ZP wurden frei sinternde Proben präpariert, wie in Kap. 3.1 beschrieben. Werden isotrope Schwindungen angenommen, so lässt sich aus Schwindung und Dichte der gesinterten Proben die Gründichte zurückrechnen. Sie ließ sich auf $\pm 0,5\%$ TD genau zu 57,9%TD (Z18), 57,6%TD (Z59), 58,5%TD (YZ29), 56,9%TD (YZS) und 63,9%TD (ZP) bestimmen.

Einige Proben wurden mit den für die Ergebnisse verwendeten Heizraten bis etwa zu dem Punkt geheizt, an dem sie $\rho = 70\%$ TD erreichen, und schnell wieder abgekühlt. Dies gestattet die Untersuchung des Anfangszustandes für die Simulationen. REM-Aufnahmen von Bruchflächen von Z18, Z59 und YZ29 sind in Abb. 5.1 dargestellt. Die Dichten und Korngrößen dieser Proben betragen 80,0%TD/50 nm (Z18), 67,9%TD/56 nm

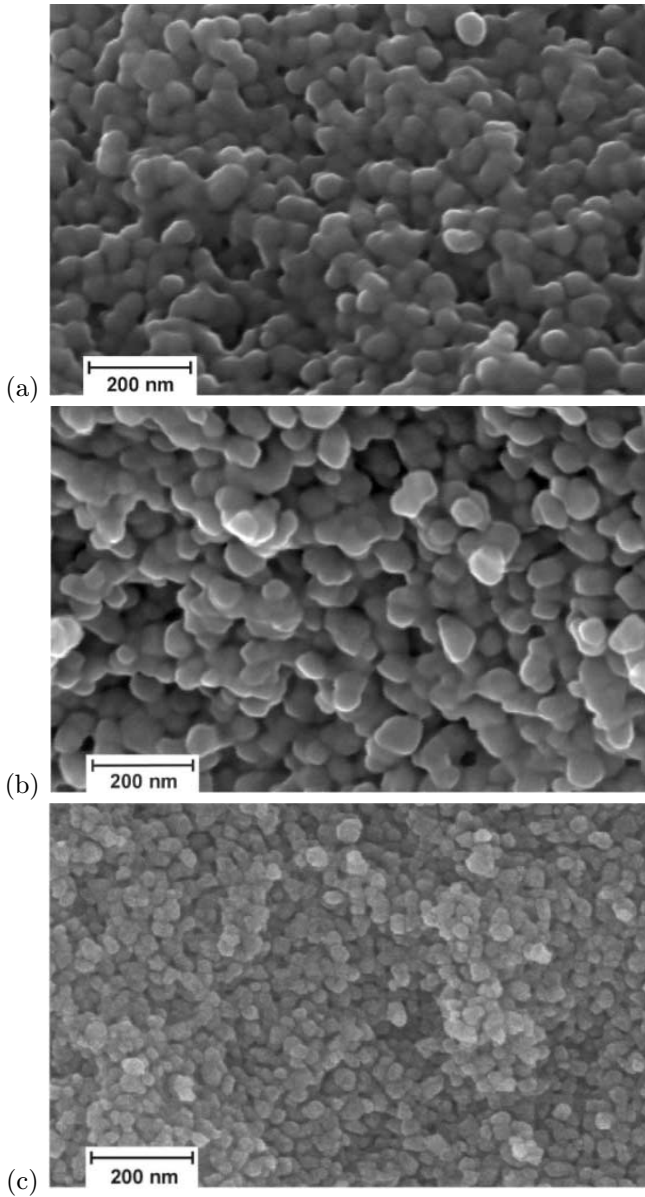


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen von Bruchflächen von (a) Z18, (b) Z59 und (c) YZ29. Dichte/Korngröße betragen (a) 80,0%TD/50 nm, (b) 67,9%TD/56 nm und (c) 68,5%TD/29 nm.

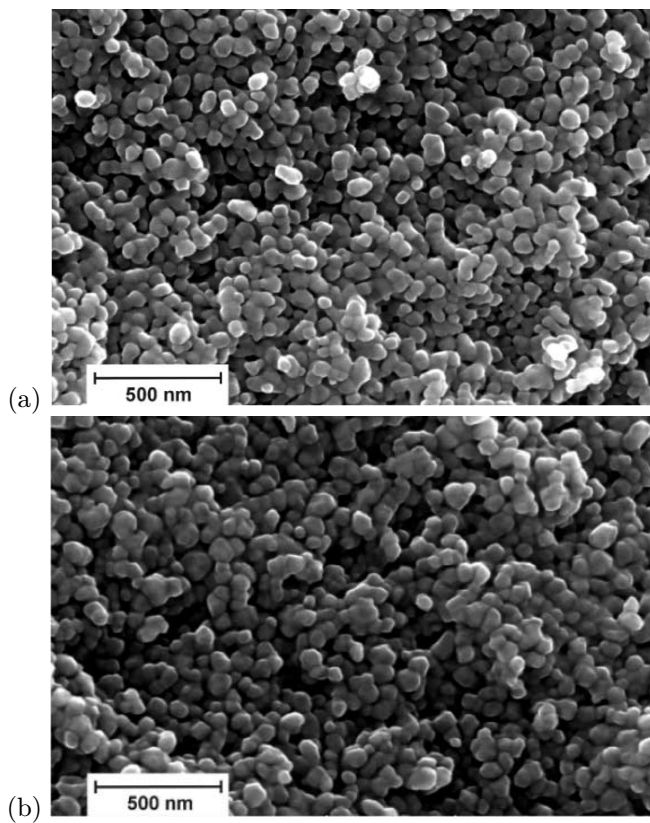


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen von Bruchflächen von (a) YZS und (b) ZP. Dichte/Korngröße betragen (a) 71,5%TD/58 nm und (b) 73,6%TD/68 nm.

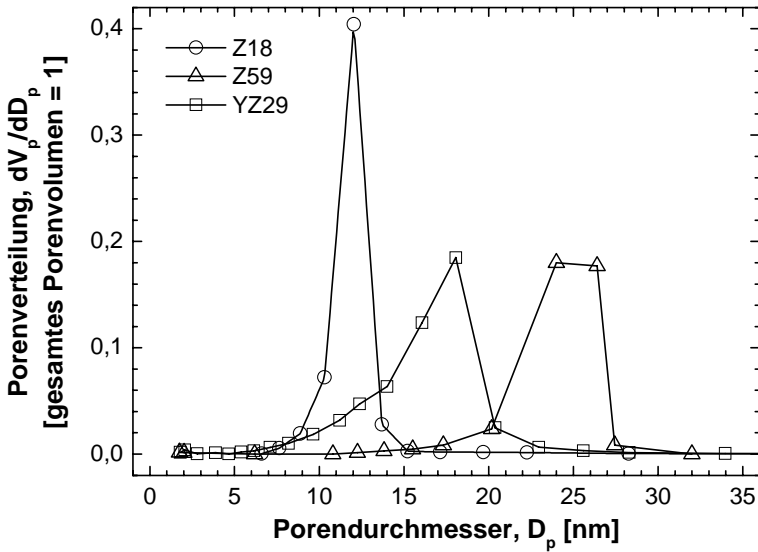


Abbildung 5.3: Porenverteilung der in Abb. 5.1 dargestellten Proben Z18, Z59 und YZ29.

(Z59) und 68,5%TD/29 nm (YZ29). Abb. 5.2 zeigt das Gleiche für YZS mit 71,5%TD/58 nm und ZP mit 73,6%TD/68 nm, respektive. Die Proben besitzen ein homogenes Gefüge, bis auf einige Makroporen mit Volumenanteilen kleiner 1,5%, die das Sinterverhalten des sie umgebenden Gefüges nicht merklich beeinflussen. Anhand ähnlicher REM-Aufnahmen wurde die Korngröße bei Dichten nahe 70%TD bestimmt und auf die Korngröße G_0 bei 70%TD interpoliert, die für Z18, Z59 und YZ29 18 nm, 59 nm und 29 nm, respektive, beträgt. YZS und ZP wurden mit unterschiedlichen Raten geheizt, was zu unterschiedlichen Korngrößen G_0 bei 70%TD führte. Für YZS wurde die Korngröße zu 58 nm (50 K/h), 48 nm (200 K/h) und 44 nm (600 K/h) sowie für ZP zu 76 nm (50 K/h), 58 nm (200 K/h) und 48 nm (600 K/h) bestimmt. Die Korngrößen sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Eine ähnliche Abhängigkeit der Korngröße von der Heizrate wurde zuvor auch für ZnO berichtet [Chu91].

An allen Proben wurden durch Stickstoffadsorption Porenverteilungen gemessen, wie in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 dargestellt. Es wurden keine Poren größer als die dargestellten festgestellt, die einen Durchmesser von 80% der Korngröße besitzen. Die oben erwähnten Makroporen waren größer als 200 nm, und damit größer, als durch Stickstoffadsorption erfassbar ist.

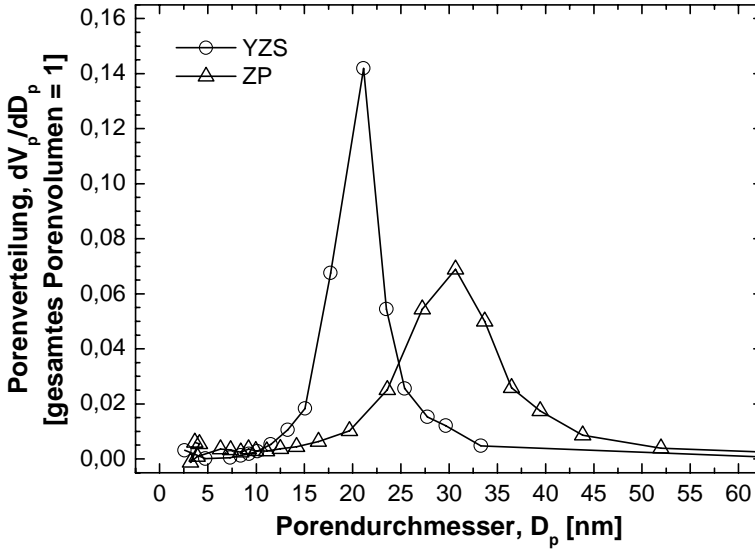


Abbildung 5.4: Porenverteilung der in Abb. 5.2 dargestellten Proben YZS und ZP.

5.2.2 Verdichtung frei sinternder Proben und Anpassung der Simulation

Die Proben Z18, Z59 und YZ29 wurden mit einer Rate von 200 K/h geheizt und bei vier verschiedenen Temperaturen (a-d) ohne äußere Last in Luft gesintert:

- (a) 1000 K/ 15 h Haltezeit,
- (b) 1040 K/ 4 h Haltezeit,
- (c) 1060 K/ 15 h Haltezeit und
- (d) 1100 K/ 10 h Haltezeit.

Die Verdichtung der Proben als Funktion der Zeit für die Temperaturprogramme (a-d) ist in Abb. 5.5(a-d) (Z18 und Z59) und Abb. 5.6 (YZ29) dargestellt. Ebenfalls sind dort die Ergebnisse der Simulation zu finden, die bei allen Proben und allen Temperaturprogrammen maximal um 8%TD, meistens jedoch weniger als 2%TD, von den experimentellen Dichten abweichen. Hier und im Folgenden bezeichnet $t = 0$ h den Zeitpunkt, an dem die maximale Temperatur erreicht wird.

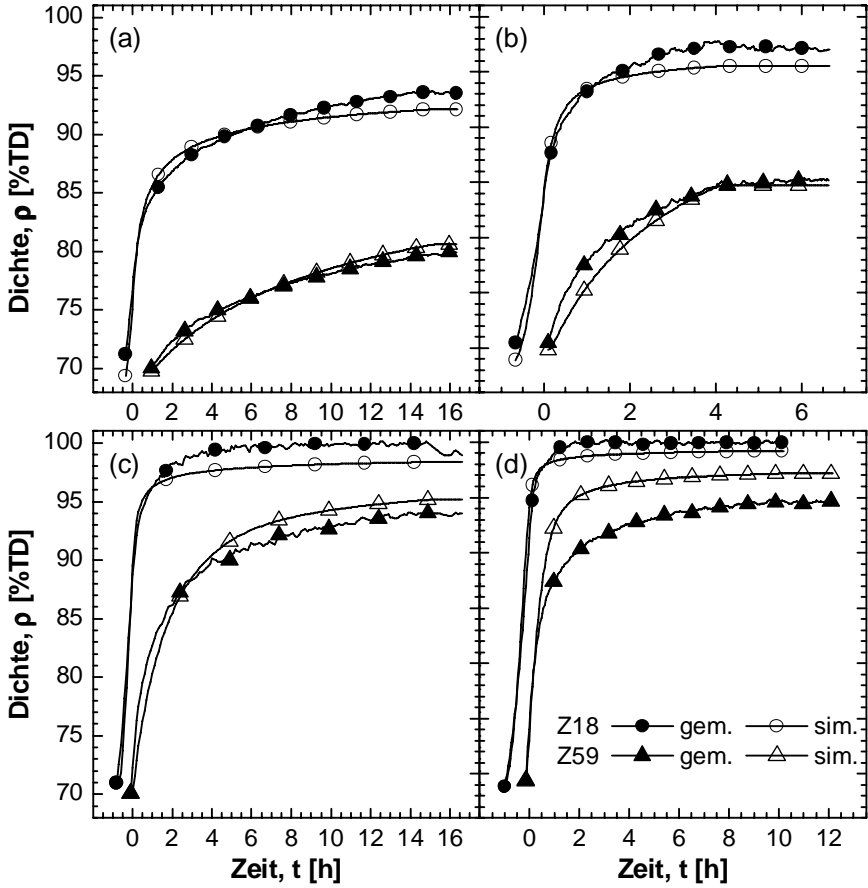


Abbildung 5.5: Gemessene und simulierte Verdichtung von Z18 und Z59 mit Temperaturprogrammen (a-d).

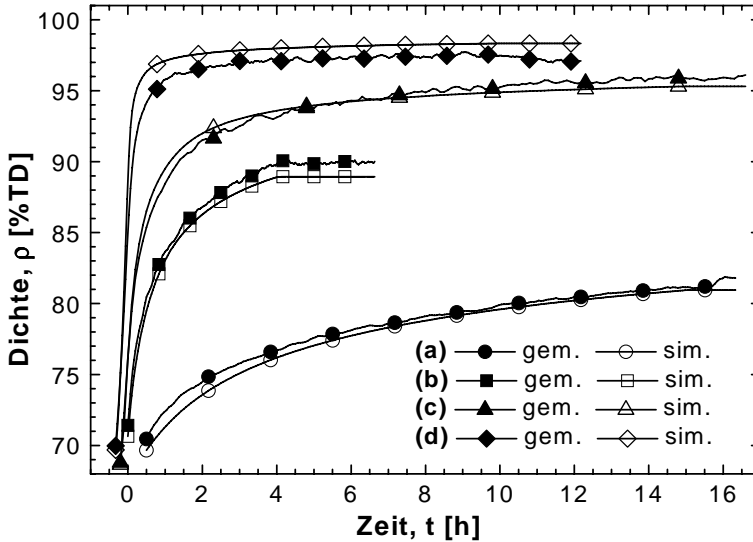


Abbildung 5.6: Gemessene und simulierte Verdichtung von YZ29 mit Temperaturprogrammen (a-d).

Die angepassten Werte für D_b^0 und D_s^0 sowie deren zugehörige Aktivierungsenergien Q_b und Q_s sind in Tab. 5.2 zusammen mit den anderen, der Simulation zugrunde liegenden Parametern aufgelistet.

Die angepassten Werte von M_b waren für beide Dotiergrade so groß, dass der zugehörige Term in Gl. 2.44 vernachlässigbar klein ist, die Kornwachstumsrate also nur von der Oberflächendiffusion bestimmt wird. Daher konnten keine genauen Werte für M_b^0 und Q_M bestimmt werden. Versuche, die Verdichtung umgekehrt mit vernachlässigbarem Anteil der Oberflächendiffusion zu simulieren, führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Vor allem konnte die Verdichtung von Z18 und Z59 mit ihren unterschiedlichen Korngrößen nicht gleichzeitig simuliert werden. Hier werden die unterschiedlichen Korngrößenabhängigkeiten von Oberflächendiffusion und intrinsischer Korngranzmobilität deutlich (Tab. 2.1 in Kap. 2.2.4).

Die Methode des Anpassens lässt keinen strengen Beweis zu, dass es nicht doch Parametersätze mit einer besseren Übereinstimmung von Simulation und Experiment gibt. Doch wurden die Startwerte der Diffusionskonstanten für die Anpassung um mehrere Größenordnungen variiert, die der Aktivierungsenergien um mehrere 100 kJ mol^{-1} . Die Parameter konvergierten bis auf 10 kJ mol^{-1} gegen die Aktivierungsenergien bzw. bis auf 30% gegen die

Tabelle 5.2: Parameter, die zur Simulation der in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 dargestellten Daten benutzt wurden.

		Quelle	Z18/Z59	YZ29
G_0 bei 70%TD	nm	REM	18/59	29
γ_b	J/m ²	geschätzt	1	1
ψ	Grad	geschätzt	130	130
Ω	nm ³	XRD	0,07044	0,06733
δ_b, δ_s	nm	geschätzt	0,5	0,5
$D_b(1000^\circ\text{C})$	m ² /s	angepasst	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-21}$
Q_b	kJ mol ⁻¹	angepasst	465	696
$D_s(1000^\circ\text{C})$	m ² /s	angepasst	$1,4 \cdot 10^{-18}$	$2,9 \cdot 10^{-19}$
Q_s	kJ mol ⁻¹	angepasst	257	478

Diffusionskonstanten, die in Tab. 5.2 aufgelistet sind. Parametersätze, die deutlich davon verschieden sind und dennoch eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ermöglichen, wurden nicht gefunden.

Weitere Simulationen wurden durchgeführt, in denen zusätzlich je eine der Aktivierungsenergien konstant gehalten wurde. Wuch ihr Wert um bis zu 50 kJ mol⁻¹ von dem in Tab. 5.2 aufgelisteten Wert, konnten dennoch die anderen Parameter so angepasst werden, dass die Abweichungsfunktion Gl. 5.1 um weniger als 15% über dem gefundenen Minimalwert lag. In gleicher Weise konnte eine Diffusionskonstante konstant bei Werten gehalten werden, die bis zu einen Faktor 4 von denen in Tab. 5.2 abwichen. Der Fehler in der Bestimmung der Aktivierungsenergie wird demnach auf 50 kJ mol⁻¹ geschätzt, der in der Bestimmung der Diffusionskonstanten auf einen Faktor 4. Das Verhältnis D_b/D_s , das nach Kap. 4.1.1 die Korngrößenentwicklung $G(\rho)$ beeinflusst, konnte auf 20% genau bestimmt werden.

5.2.3 Voraussage der Dichte frei sinternder Proben

Um die Aussagekraft der Simulationen zu prüfen, wurden die Ergebnisse des vorangehenden Kapitels, insbesondere die dort gefundenen Diffusionskonstanten (Tab. 5.2) genutzt, um die Verdichtung von frei sinternden Proben bei anderen Temperaturprogrammen und anderen Korngrößen im Anfangszustand vorausszusagen.

Dazu wurde YZ29 wie folgt gesintert: mit 200 K/h auf 1000°C, 2 h Halt,

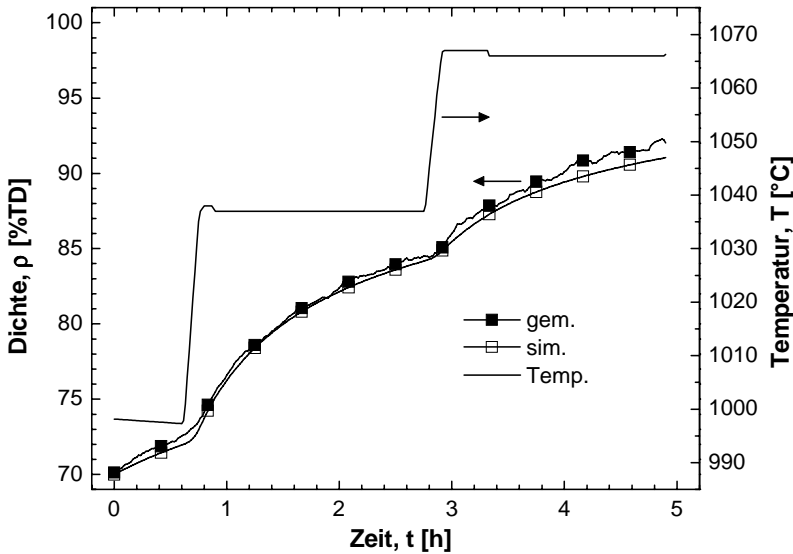


Abbildung 5.7: Gemessene und vorausberechnete Verdichtung von YZ29 bei freiem Sintern unter dem dargestellten Temperaturprogramm.

danach mit 200 K/h auf 1040°C, 2 h Halt, danach mit 200 K/h auf 1070°C, 2 h Halt. Abb. 5.7 zeigt die gemessene Verdichtung im Vergleich mit der vorausberechneten, die um maximal 2%TD abweicht.

Ferner wurden YZS und ZP mit 50 K/h, 200 K/h und 600 K/h auf 1120°C geheizt und bei dieser Temperatur 8 h gehalten. In Kap. 5.2.1 wurden bereits die unterschiedlichen Korngrößen G_0 genannt, die durch die unterschiedlichen Heizraten bei 70%TD entstehen. Abb. 5.8 zeigt die gemessene Verdichtung von (a) YZS und (b) ZP im Vergleich mit der vorausberechneten. Die Abweichungen betragen jederzeit weniger als 7%TD und meistens weniger als 3%TD für beide Proben bei allen Temperaturprogrammen. Abweichungen ergeben sich vor allem bei Dichten unter 75%TD und bei langsam geheizten Proben. Bis kurz nachdem die maximale Temperatur erreicht wurde ($t = 0$ h), verdichtete YZS schneller als ZP. Wenn YZS hohe Dichten erreichte, verlangsamte sich seine weitere Verdichtung, und ZP zeigte größere Verdichtungsraten.

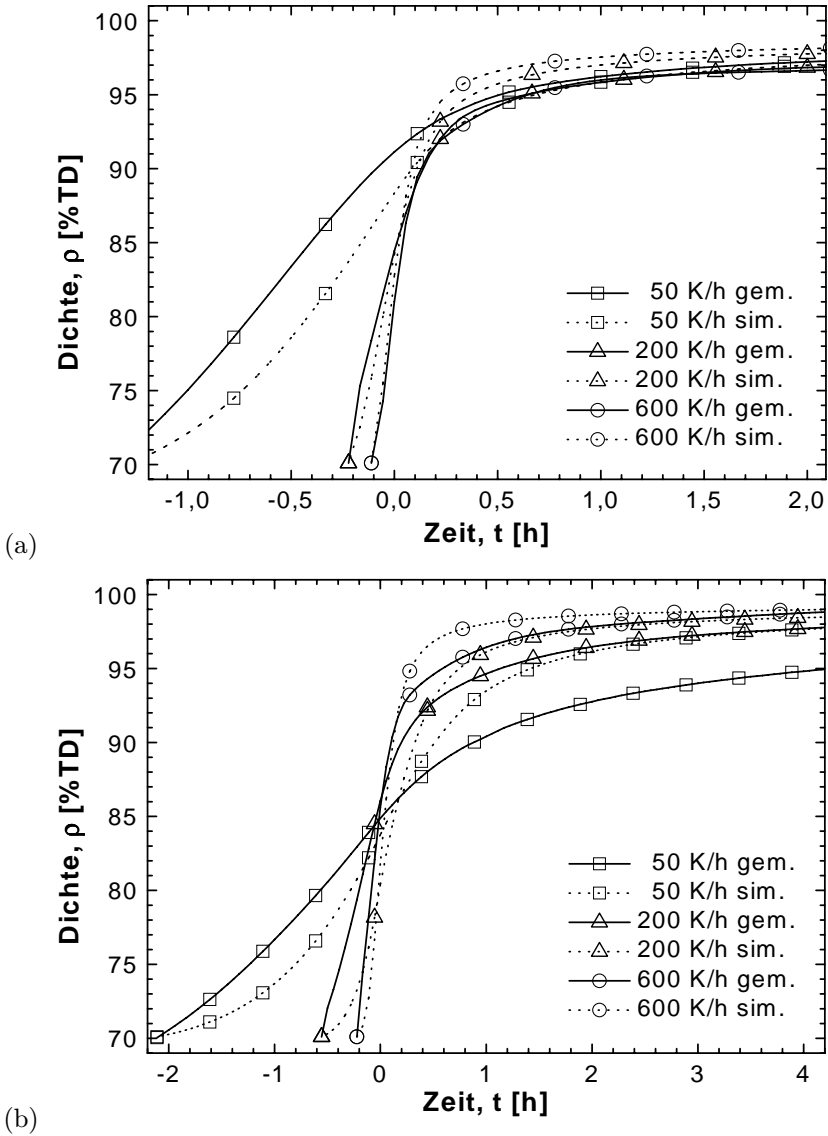


Abbildung 5.8: Gemessene und vorausberechnete Verdichtung von YZS und ZP bei freiem Sintern.

5.3 Sintern von Verbunden

5.3.1 Charakterisierung der Verbunde

Die Paste ZP wurde auf die 460 μm dicke Folie YZS einfach und vierfach siebgedruckt. Die Dicke der Pastenschicht wurde an Querschliffen von gesinterten Proben gemessen. Sie war nicht konstant, sondern variierte über die bedruckte Fläche, insbesondere bei der vierfach gedruckten Schicht, deren Oberfläche durch die Abbildung der Siebstruktur Welligkeiten mit Amplituden bis zu 5 μm und Wellenlängen von der Größenordnung der Schichtdicke aufwies. Zwischen den Amplituden der unebenen Oberfläche wurden die Schichtdicken zu 13 μm und 44 μm zu dem Zeitpunkt abgeschätzt, an dem auch die weniger dichte Schicht von beiden – das ist die Folie – 70%TD erreichte. Dieser Zeitpunkt konnte aus dem freien Sintern übernommen werden, da sich die Verdichtung des Substrats im Verbund von der bei freiem Sintern nicht unterschied, wie in Kap. 5.3.2 beschrieben wird.

Die Korngröße der Schichten im gesinterten Verbund sind die gleichen wie die von frei gesinterten Proben. Daher wurde auch die anfängliche Korngröße von frei sinternden Proben übernommen, wie sie in Kap. 5.2.1 angegeben sind.

Der Einfluss des Substrats auf die Verdichtung des Dickfilms während des Anfangsstadiums des Sinterns ist unbekannt. Die Dichte ρ_0 des Dickfilms zu dem Zeitpunkt, an dem das Substrat genau 70%TD besitzt, konnte aufgrund der kleinen Teilchengröße nicht gemessen werden. Daher wurde ρ_0 mittels des in Kap. 5.1 beschriebenen Simplex-Algorithmus so angepasst, dass die simulierte Krümmung mit der gemessenen möglichst gut übereinstimmte. Da die Heizrate unterschiedliche Einflüsse auf Substrat und Dickfilm besitzt, wurde für jede Aufheizrate separat ein ρ_0 angepasst und zu 73,9%TD (50 K/h), 74,6%TD (200 K/h) und 71,3%TD (600 K/h) gefunden. Die Daten sind in Tab. 5.3 zusammengestellt.

Die Verbunde wurden zu Proben von 4 mm x 25 mm zugeschnitten, die ganzflächig bedruckt waren, wie in Abb. 3.1 (Kap. 3.1.5) beschrieben ist. Die Ausdehnung der Proben war wesentlich größer als ihre Dicke von < 510 μm . Die Verbunde wölbten sich beim Sintern nicht höher, als das 1,5-Fache ihrer Dicke. Damit war sichergestellt, dass sie in ausreichender Genauigkeit durch die Theorie dünner Platten beschrieben werden konnten. Abb. 5.9 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs durch einen Verbund mit einer einfach gedruckten Pastenschicht. Schädigungen des Verbundes waren nicht zu erkennen.

Da die Dickschicht aus undotiertem ZrO_2 bestand, das Substrat aber mit 3 Mol-% Y_2O_3 dotiert war, wurde untersucht ob Y in die Dickschicht diffundiert ist. Dazu wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen an der Dick-

Tabelle 5.3: Dichten von YZS und ZP zu Beginn der Simulation.

Heizrate	Gründichte	anfängliche Dichte im Verbund		
	alle	50 K/h	200 K/h	600 K/h
YZS	56,9%TD	70,0%TD	70,0%TD	70,0%TD
ZP	63,9%TD	73,9%TD	74,6%TD	71,3%TD

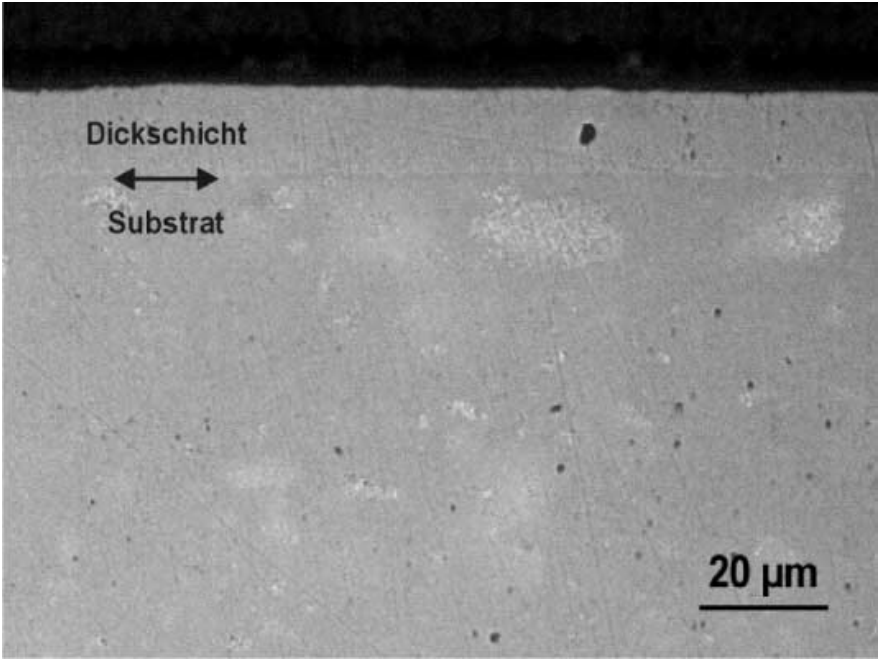


Abbildung 5.9: Lichtmikroskopische Aufnahme vom Querschliff eines gesinterten Verbundes von YZS und einer einfach gedruckten Pastenschicht ZP.

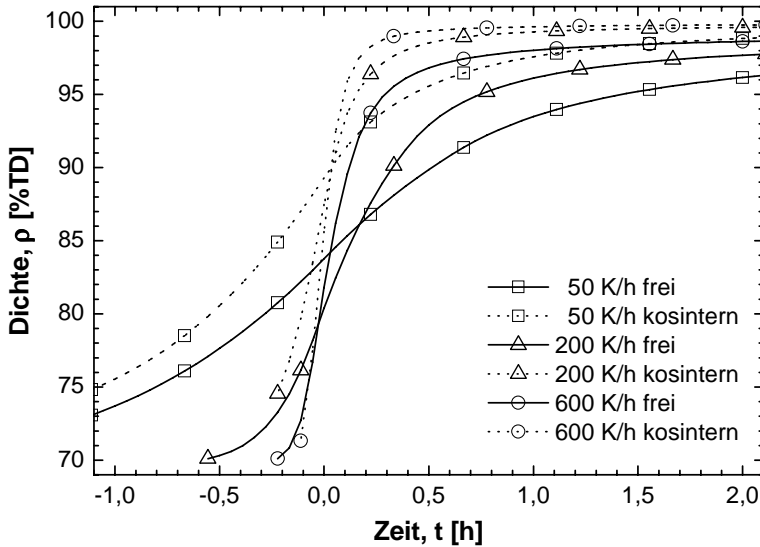


Abbildung 5.10: Simulierte Verdichtung von frei sinterndem und kosinterndem ZP.

schichtoberfläche von gesinterten Verbunden gemacht. Dabei wurden nur monokline Phasenanteile gefunden. Da die Röntgenstrahlung mehrere Mikrometer tief in die Dickschicht eindrang, wurde geschlossen, dass bei den in der vorliegenden Arbeit benutzten Sintertemperaturen von bis zu 1120°C keine nennenswerte Diffusion von Y_2O_3 in ZrO_2 stattfand.

5.3.2 Gemessene und vorausberechnete Verdichtung und Krümmung

Die laterale Schwindung des Verbundes ist identisch mit der des frei sinternden Substrats; die Dickschicht hat dann auch keine merkliche Wirkung auf die Schrumpfung des Substrats senkrecht zur Verbundebene. Das Substrat verdichtet demnach im Verbund genau so, wie es in Abb. 5.8(a) für freies Sintern dargestellt ist. Die Simulationen geben diese Ergebnisse wieder; die simulierte Schwindung in der Verbundebene beim Kosintern weicht von der des frei sinternden Substrats um maximal 0,5% der ursprünglichen Länge ab. Auf eine eigene grafische Darstellung der Schwindungen des Verbunds wurde deshalb verzichtet.

Dagegen ändern sich die Schwindung der Dickschicht und damit ihre Ver-

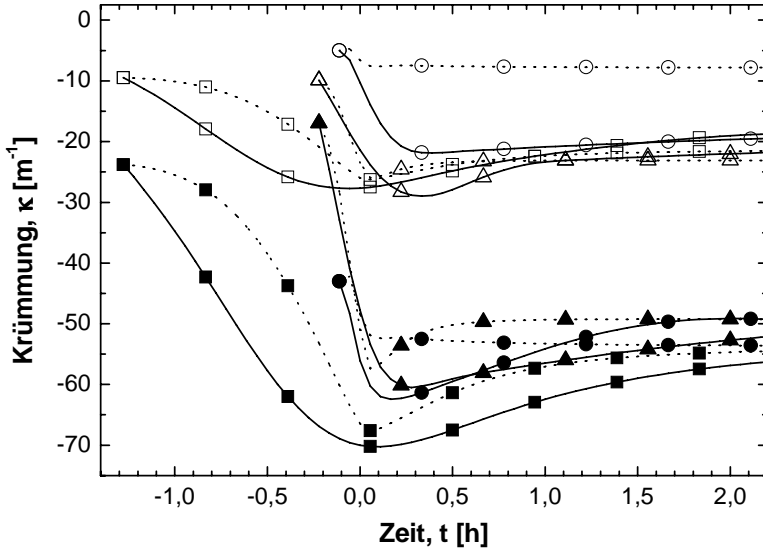


Abbildung 5.11: Gemessene (*durchgezogene Linie*) und simulierte (*gestrichelte Linie*) Krümmung der Verbunde mit $13\ \mu\text{m}$ (*offene Symbole*) und $44\ \mu\text{m}$ (*ausgefüllte Symbole*) dicken Druckschichten. Heizraten sind $50\ \text{K/h}$ (*Quadrate*), $200\ \text{K/h}$ (*Dreiecke*) und $600\ \text{K/h}$ (*Kreise*).

dichtung durch das Kosintern auf dem Substrat. Abb. 5.10 stellt die simulierte Verdichtung von frei sinternden und kosinternden Schichten aus Paste ZP gegenüber. Während des Kosinterns ist die Dichte um bis zu $9,5\%TD$ höher als während des freien Sinterns, da bis kurz nach $t = 0\ \text{h}$ das Substrat schneller schwindet als die Pastenschicht. Am Ende der Sinterns besitzen kogesinterte Dickschichten der Simulation zufolge eine um $0,5\%TD$ – $1,5\%TD$ höhere Dichte als die frei gesinterten Proben aus Paste ZP. Da sich die Kornwachstumsrate nicht direkt durch äußere Kräfte verändert, stimmen die simulierten Korngrößen der frei gesinterten und der kogesinterten Proben auf 8% genau miteinander überein, was durch Messungen bestätigt wurde.

Abb. 5.11 zeigt die gemessenen und simulierten Krümmungen für beide Schichtdickenverhältnisse und für alle drei Heizraten. Die gemessene Krümmung zu Beginn der Simulation wurde als Anfangswert für die Simulation übernommen.

Die Krümmung ist durchgehend negativ, gleichbedeutend damit, dass sich die Dickschicht auf der konvexen (äußeren) Seite des Verbundes befindet, und nimmt zu, solange das Substrat schneller schwindet als die Dickschicht.

Die Verbunde krümmen sich dann etwas zurück, werden aber nicht wieder flach. Dieses Verhalten ist auf die höhere Gründichte der Dickschicht verglichen mit dem Substrat zurückzuführen, die zu weniger Gesamtschrumpfung führt. Das Minimum der Krümmung liegt bei -25 m^{-1} für Filmdicken von $13 \text{ }\mu\text{m}$ und -65 m^{-1} für $44 \text{ }\mu\text{m}$. Weder das Minimum noch die Endwerte der Krümmung hängen stark von der Heizrate ab.

Der Unterschied zwischen der gemessenen und der vorausgerechneten Krümmung ist am deutlichsten bei langsamen Heizraten, vermutlich ein Ergebnis der Abweichungen in der vorausgerechneten Verdichtung. Ferner liegt das simulierte Minimum der Krümmung des Verbundes mit $13 \text{ }\mu\text{m}$ Dickschicht bei einer Heizrate von 600 K/h $0,3 \text{ h}$ zu früh. Dadurch weicht auch die vorausgerechnete Krümmung zu späteren Zeiten um etwa 14 m^{-1} von den gemessenen ab. Möglicherweise beruht dies auf schwer reproduzierbaren Temperaturverläufen bei solch hohen Heizraten.

5.3.3 Sinter- und Verbundspannungen

Die modellierte Sinterspannung ist in Abb. 5.12 dargestellt. Ihr Betrag nimmt im mittleren Sinterstadium langsam mit der Dichte zu. Indem sich die Poren schließen, steigt die mittlere Krümmung der Porenoberfläche sprunghaft an, was zu einem deutlich höheren Betrag der Sinterspannung führt (vgl. hierzu die Beschreibung der Sinterspannung in Kap. 2.2.6.2). Dieser Übergang ist zwischen $90\% \text{TD}$ und $94\% \text{TD}$ geglättet worden, aber immer noch deutlich zwischen $t = 0 \text{ h}$ und $t = 1 \text{ h}$ zu bemerken. Bei $94\% \text{TD}$ erreicht die Sinterspannung den größten Betrag mit Werten zwischen -130 MPa und -265 MPa abhängig von Material und Heizrate. Aufgrund der zunehmenden Korngröße nimmt der Betrag der Sinterspannung bei höheren Dichten wieder ab und erreicht schließlich einen etwa konstanten Wert von -100 MPa .

Die Sinterspannung ist zu jeder Zeit und unter allen vorliegenden Bedingungen größer als die Verbundspannung. Für eine Heizrate von 200 K/h sind in Abb. 5.13(a) die Verbundspannungen in Verbunden mit unterschiedlichen Filmdicken in vier verschiedenen Ebenen im Verbund dargestellt. (A-C) geben Ebenen im Substrat an, (A) gegenüber der Dickschicht, (B) in der Mitte des Substrats, und (C) an der Grenzfläche zur Dickschicht (siehe Grafik in Abb. 5.13(a)). Ebene (D) liegt in der Dickschicht, die so dünn ist, dass es keiner weiteren Unterteilung bedarf.

Der Unterschied zwischen den Verbundspannungen bei (A) und (B) ist der gleiche wie der zwischen den Verbundspannungen bei (B) und (C). Das zeigt, dass die Schichten trotz der Krümmung des Verbunds jeweils nahezu homogen sind. (B) gibt die mittlere Verbundspannung im Substrat an. Sie besitzt das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Verbundspannung in

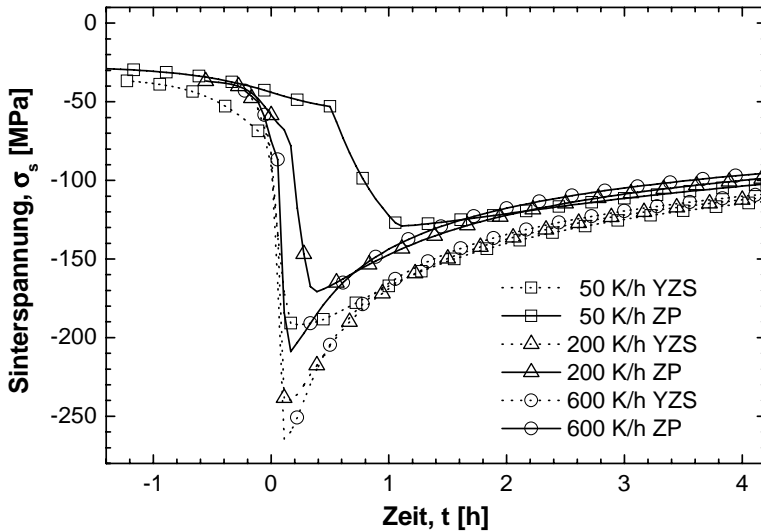
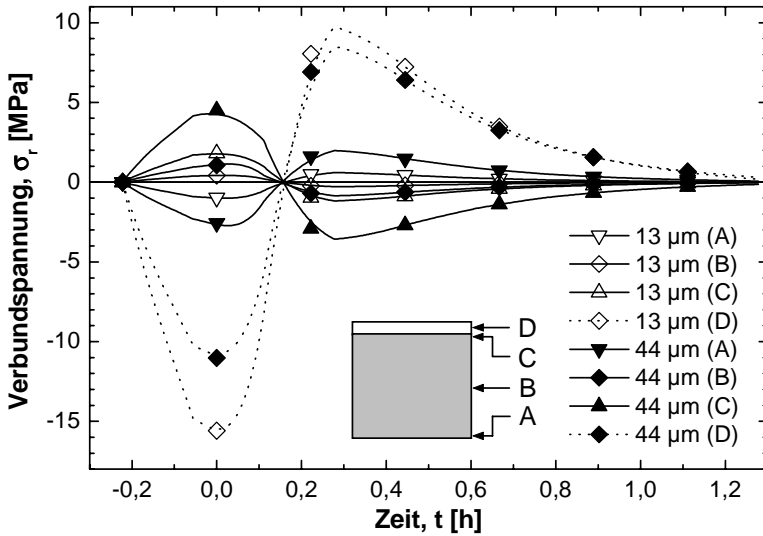


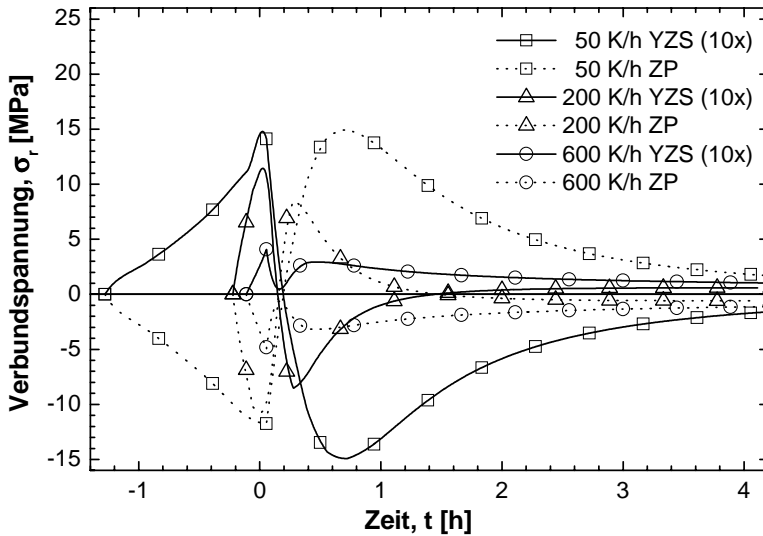
Abbildung 5.12: Sinterspannung von frei sinterndem Substrat und frei sinternder Dickschicht.

der Dickschicht, ist aber im Betrag um einen Faktor kleiner, der annähernd dem inversen Verhältnis der Schichtdicken im Grünkörper entspricht, 13/460 und 44/460. Bis $t = 0,15$ h ist das Substrat unter Zugspannung und die Dickschicht unter Druckspannung, was der höheren Schwindungsrate des Substrats zu diesen Zeiten entspricht. Wenn beide Sinterraten gleich sind, verschwindet die Verbundspannung. Ein Wechsel von $13\ \mu\text{m}$ zu $44\ \mu\text{m}$ Filmdicke ändert deutlich den Spannungszustand im Substrat, hat aber keinen großen Einfluss auf die Verbundspannung im Dickfilm, da dieser im vorliegenden Fall bei beiden Schichtdicken dazu gezwungen wird, der lateralen Schwindung des Substrats zu folgen.

Abb. 5.13(b) zeigt Verbundspannungen in der Mitte von Substrat und Dickschicht für verschiedene Heizraten. Die Verbundspannungen im Substrat sind zehnfach überhöht dargestellt. Die anfängliche Filmdicke beträgt in allen Fällen $44\ \mu\text{m}$. Ein Maximum der Verbundspannung entstand für alle Heizraten bei $t = 0$ h, in der Dickschicht eine Druckspannung und im Substrat eine Zugspannung. Der Betrag der Verbundspannung ist umso kleiner, je größer die Heizrate ist, obwohl der Verbund bei einer kleineren Heizrate mehr Zeit hat, die Spannungen abzubauen. In der Dickschicht betrug sie $-12\ \text{MPa}$ bei $50\ \text{K/h}$, aber nur $-5\ \text{MPa}$ für $600\ \text{K/h}$. Das Substrat erfuhr zu dem gleichen Zeitpunkt $1,5\ \text{MPa}$ bei $50\ \text{K/h}$ und $0,4\ \text{MPa}$ für $600\ \text{K/h}$. Nach



(a)



(b)

Abbildung 5.13: (a) Verbundspannungen des mit 200 K/h geheizten Verbundes für 13 μm und 44 μm Filmdicke in verschiedenen Ebenen (A-D). (b) Verbundspannungen in der Mitte von YZS (zehnfach überhöht) und ZP für verschiedene Heizraten bei 44 μm Filmdicke.

$t = 0$ h wurde der Betrag der Verbundspannung erneut maximal. Bei 50 K/h waren die Verbundspannungen 15 MPa in der Dickschicht und -1,5 MPa im Substrat und damit etwa doppelt so groß wie bei 200 MPa. Bei 600 K/h erreichten die Verbundspannungen -3,2 MPa in der Dickschicht und 0,3 MPa im Substrat. Bei 600 K/h besaßen die Verbundspannungen das entgegengesetzte Vorzeichen von denen bei 50 K/h und 200 K/h. Das abweichende Verhalten bei 600 K/h ist darauf zurückzuführen, dass der Simulation zufolge die Dickschicht durch den Verbund noch früher als bei 50 K/h und 200 K/h nahezu dicht wird. Bereits bei $t = 0,35$ h sind 99%TD erreicht. Dadurch ist die Verdichtungsrate der Dickschicht so weit herabgesetzt, dass das Substrat schneller schwindet und die Dickschicht unter Druckspannungen setzt. Nur zwischenzeitlich, bei $t = 0,15$ h, sintert die Dickschicht so schnell wie das Substrat.

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Sinterverhalten von nanokristallinem Zirkoniumdioxid

6.1.1 Ermittelte Diffusionsdaten

Einige der Diffusionsdaten aus Tab. 5.2 in Kap. 5.2.2 sind bereits zuvor gemessen und veröffentlicht worden. Okamoto *et al.* [Oka88] führten Kriechexperimente an 3Y-TZP durch. Aus den von ihnen gefundenen Werten für D_b^0 und der Aktivierungsenergie von $Q_b = 573 \text{ kJ mol}^{-1}$ findet man $D_b(1000^\circ\text{C}) = 9,0 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ verglichen mit $D_b(1000^\circ\text{C}) = 1,4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $Q_b = 696 \text{ kJ mol}^{-1}$ nach Tab. 5.2. Akash und Mayo [Aka00] untersuchten das Wachstum von Sinterhälsen und die Glättung von Poren, um eine Diffusionskonstante für Oberflächendiffusion derart zu finden, dass $\gamma_s \Omega \delta_s D_s(1170^\circ\text{C}) = 3,9 \cdot 10^{-57} \text{ J m}^4 \text{ s}^{-1}$ und $Q_s = 531 \text{ kJ mol}^{-1}$, während man aus Tab. 5.2 $\gamma_s \Omega \delta_s D_s(1170^\circ\text{C}) = 1,8 \cdot 10^{-54} \text{ J m}^4 \text{ s}^{-1}$ und $Q_s = 478 \text{ kJ mol}^{-1}$ entnimmt. Die Werte für D_s sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da Akash und Mayo $\gamma_s = 0,3 \text{ J m}^{-2}$ und $\delta_s = 0,3 \text{ nm}$ angenommen haben, statt $\gamma_s = 1 \text{ J m}^{-2}$ und $\delta_s = 0,5 \text{ nm}$, wie in der vorliegenden Arbeit. Rankin und Sheldon [Ran95] untersuchten die Sprungfrequenz einzelner Cluster auf der Oberfläche von undotiertem ZrO_2 mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop und fanden dadurch die Diffusionskonstante für Oberflächendiffusion bei 1100°C zwischen $2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. In der vorliegenden Arbeit wurde $D_s(1100^\circ\text{C}) = 8,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gefunden.

Deutliche Unterschiede zwischen den in der vorliegenden Arbeit und in der Literatur gefundenen Diffusionskonstanten bestehen lediglich bei D_s von 3Y-TZP. Mögliche Gründe für die Abweichungen sind unterschiedliche Frem-

datomgehalte, die die Eigenschaften der Grenzflächen ändern können, insbesondere wenn die Fremdatome bevorzugt an die Grenzflächen segregieren und dort lokal hohe Konzentrationen bilden können. Weitere Ursachen für Abweichungen der Diffusionswerte ergeben sich aus den unterschiedlichen Messmethoden und den Annahmen bei ihrer Auswertung.

Dagegen lässt sich annehmen, dass die Diffusionskonstanten unabhängig von der Korngröße sind, solange die Abmessung des mit einem Diffusionsschritt bewegten Volumens klein gegenüber der Korngröße ist. Dies ist auch bei den hier untersuchten Werkstoffen trotz der kleinen Korngröße der Fall.

6.1.2 Kornwachstum bei niedrigen Temperaturen

Die Aktivierungsenergie des Kornwachstumsprozesses nach Tab. 5.2 in Kap. 5.2.2 ist kleiner als die des Verdichtungsprozesses. Das bedeutet, dass sich bei einer Senkung der Sintertemperatur zwar beide Prozesse verlangsamen, die Verdichtung jedoch mehr als das Kornwachstum. Dies ist in Übereinstimmung mit den gemessenen Korngrößen G_0 von YZS und ZP bei 70%TD, die umso kleiner sind, je schneller das Material aufgeheizt wurde. Für YZS beträgt die Korngröße 58 nm bei einer Aufheizrate von 50 K/h und 44 nm bei 600 K/h, für ZP 76 nm bei 50 K/h und 48 nm bei 600 K/h (siehe Kap. 5.2.1).

Ostrowski und Rödel [Ost99] fanden, dass feinkörniges Al_2O_3 bei niedrigen Dichten einen höheren Elastizitätsmodul besitzt als grobkörnigeres, während sie bei höheren Dichten gleich sind. Ähnlich fanden Merkert *et al.* [Mer] bei nanokristallinen Gefügen niedriger Dichte aus Y_2O_3 eine höhere Festigkeit als bei größeren Gefügen. Möglicherweise sind beide Ergebnisse unter anderem auf die unterschiedlichen Aktivierungsenergien Q_b und Q_s zurückzuführen, was in feinerem Material schon bei niedrigeren Temperaturen zu einer Sinterhalsbildung führt, ohne dass eine merkliche Verdichtung stattfindet.

6.1.3 Vergleich von monoklinem ZrO_2 und 3Y-TZP

Tab. 5.2 in Kap. 5.2.2 zeigt, dass die Aktivierungsenergie Q_b der Korngrenzdiffusion als Verdichtungsmechanismus für 3Y-TZP größer ist als für monoklines ZrO_2 , D_b bei 1000°C jedoch kleiner. Abb. 6.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten in Arrheniusdarstellung.

Es gibt eine Temperatur, bei der beide Materialien die gleiche Diffusionskonstante des Verdichtungsmechanismus besitzen. Sie liegt bei etwa 1130°C. 3Y-TZP verdichtet bei höheren Temperaturen schneller und bei niedrigeren Temperaturen langsamer als monoklines ZrO_2 mit gleicher Korngröße und gleicher Gefügemorphologie. Nahe dieser Temperatur, bei 1110°C, stimmen

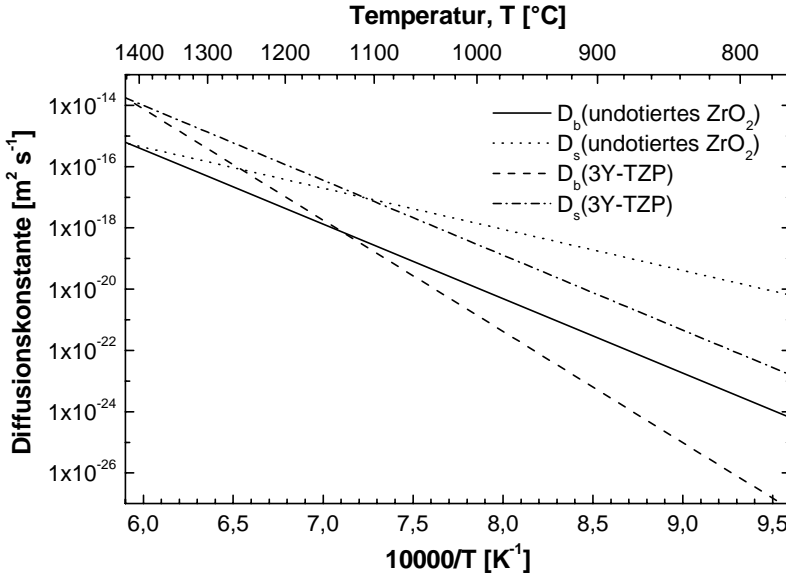


Abbildung 6.1: Diffusionskonstanten von undotiertem ZrO₂ und 3Y-TZP aus Tab. 5.2 in Arrheniusdarstellung.

auch die Werte für D_s beider Werkstoffe miteinander überein. In diesem Temperaturbereich besitzen Werkstoffe aus monoklinem ZrO₂ und 3Y-TZP mit gleicher Korngröße und Gefügemorphologie sowohl die gleiche Verdichtung als auch das gleiche Kornwachstum.

6.2 Sinterpfade

6.2.1 Gemeinsamkeiten von Sinterpfaden

In Abb. 2.9 wurden bereits aus der Literatur bekannte Sinterpfade nanokristalliner Materialien vergleichbar gemacht, indem die Korngröße als Vielfaches der Korngröße bei 70%TD angegeben wurde. Dieser Normierung liegt der in Kap. 2.1.5 diskutierte Befund zugrunde, dass bis zu etwa dieser Dichte das Gefüge kompakter Proben eine Homogenisierung erfährt, so dass die Mikrostrukturen, die im weiteren Verlauf des Sinterns entstehen, trotz unterschiedlicher Herstellungsweisen einander ähnlich sind. Die ähnlichen Verläufe der in Abb. 2.9 dargestellten Sinterpfade zwischen 70%TD und 90%TD ist ein weiterer Hinweis auf eine Gefügehomoogenisierung.

Jedoch sind diese Sinterpfade nach den Ergebnissen von Kap. 4.1.1 nur bedingt miteinander vergleichbar. Häufig werden die Korngrößen bei geringen Dichten an Proben bestimmt, die bei niedrigerer Temperatur gesintert wurden als Proben mit hoher Dichte. Wenn die Aktivierungsenergien des 'Verdichtungsmechanismus' größer als die des 'Kornwachstumsmechanismus' ist, folgen die Proben verschiedenen Sinterpfaden. Werden die Endpunkte dieser Sinterpfade zu einem scheinbaren Sinterpfad zusammengesetzt, besitzt der eine geringere Krümmung als die tatsächlichen Sinterpfade.

Dennoch lassen sich bei den gefundenen Sinterpfaden einige Gemeinsamkeiten feststellen. Sinterpfade von Materialien, die isotherm über 95%TD dicht gesintert werden können, zeigen zwischen 70%TD und 90%TD ein Kornwachstum um einen Faktor kleiner als 2,5. Der wesentliche Beitrag zum Kornwachstum bei isothermem Sintern kommt während der letzten 5%TD der Verdichtung zustande.

6.2.2 Skalenabhängigkeit von Sinterpfaden

Der Einfluss einer kombinierten Änderung von Korngröße und Sintertemperatur auf den Sinterpfad $g(\rho) = G(\rho)/G_0$ (Kap. 4.2.2) lässt sich mit Hilfe der Ergebnisse über parameterfreie Darstellungsweisen des Sinterpfades (Kap. 4.1.1) interpretieren.

Dazu müssen die Ergebnisse über parameterfreie Darstellungen des Sinterpfades zunächst auf die in Kap. 4.2.2 gemachten Annahmen spezialisiert werden. Wenn die Verdichtung durch Korngrenzdiffusion und Kornwachstum durch Oberflächendiffusion erfolgen, so gilt nach Gl. 4.7 für den normierten Sinterpfad:

$$\begin{aligned} \frac{G}{G_0} &= \exp \left(\frac{\Omega \delta_s D_s}{\Omega \delta_b D_b} \cdot \Sigma(\rho, \psi) \right) \\ &= \exp \left(\frac{\Omega \delta_s D_s^0}{\Omega \delta_b D_b^0} \exp \left(-\frac{Q_s - Q_b}{kT} \right) \cdot \Sigma(\rho, \psi) \right). \end{aligned} \quad (6.1)$$

Für das in der Simulation verwendete Modell ist der reduzierte Sinterpfad Σ in Kap. 4.1.2 beschrieben. Unabhängig vom mikrostrukturellen Modell aber fehlt in Gl. 6.1 ein direkter Einfluss der Korngröße G_0 bei 70%TD auf den Sinterpfad. Gilt zusätzlich $Q_s - Q_b = 0$, so verschwindet auch die Temperaturabhängigkeit in Gl. 6.1, und der normierte Sinterpfad $G(\rho)/G_0$ lässt sich weder durch die Temperatur noch durch die Korngröße ändern (Abb. 4.4(a)). Die Skalenabhängigkeit des Sinterpfades für den Fall $Q_s - Q_b \neq 0$ (Abb. 4.5(a)) ist kein direkter Korngrößeneffekt, sondern kommt durch die gleichzeitige Änderung der Temperatur zustande.

Ist dagegen die intrinsische Korngrenzmobilität kornwachstumsbestimmend, so ergibt sich nach Gl. 4.6:

$$\begin{aligned} \frac{G}{G_0} &= \left(-2 \cdot \frac{kT \cdot M_b}{\Omega \delta_b D_b} G_0^2 \cdot \Sigma(\rho, \psi) + 1 \right)^{-1/2} \\ &= \left(-2 \cdot \frac{D_M^0}{\Omega \delta_b D_b^0} \exp\left(-\frac{Q_M - Q_b}{kT}\right) G_0^2 \cdot \Sigma(\rho, \psi) + 1 \right)^{-1/2}. \quad (6.2) \end{aligned}$$

Der direkte Einfluss der Korngröße auf den Sinterpfad ist durch den Term G_0^2 gegeben, während die Temperaturabhängigkeit im Wesentlichen auf die Differenz der Aktivierungsenergien zurückzuführen lässt. Der zusätzliche Term kT , der in Gl. 6.2 bei den Diffusionskonstanten auftaucht, hat einen kleinen Einfluss verglichen mit dem Exponentialterm. Für den Fall $Q_M - Q_b = 0$ ist die Temperaturabhängigkeit von Gl. 6.2 klein. Die flachere Verlauf der normierten Sinterpfade für feinere Gefüge ist demnach ein direkter Effekt der kleineren Korngröße (Abb. 4.4(b)). Die für nanokristalline Materialien häufig festgestellten steileren Sinterpfade – in Abb. 2.9 hat nur ein Material die volle Dichte erreicht – sind dagegen ein Hinweis darauf, dass Oberflächendiffusion die Kornwachstumsrate bestimmt. Ein weiterer Grund bleibt jedoch auch die schwierigere Aufbereitung der Grünkörper mit einer womöglich stärkeren Agglomeration.

Im Fall $Q_M - Q_b \neq 0$ (Abb. 4.5(b)) wirken die Änderung der Korngröße und die entsprechende Anpassung der Temperatur gegensätzlich. Kleinere Korngrößen bewirken wie für den Fall $Q_M - Q_b = 0$ zunächst flachere Sinterpfade. Andererseits wird das Kornwachstum durch die gleichzeitig abnehmende Temperatur um einen kleineren Faktor verlangsamt als die Verdichtung, was zu steileren Sinterpfaden führt. Das Ergebnis hängt von dem gewählten Material und der gewählten Sintertemperatur ab. Für ZrO_2 , von dem die Diffusionskonstanten, Aktivierungsenergien und Temperaturen für die Berechnung der Sinterpfade in Abb. 4.5(b) übernommen wurden, ergeben feinere Gefüge flachere Sinterpfade. Wären beispielsweise $Q_b = 700 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $Q_M = 300 \text{ kJ mol}^{-1}$, so wäre der Effekt gerade umgekehrt und ein möglicher Grund für ein schlechtes Sintern von nanokristallinen Gefügen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein reines, nanokristallines Gefüge dann flachere Sinterpfade aufweist, wenn die intrinsische Korngrenzmobilität das Kornwachstum dominiert, was bei Korngrößen unterhalb eines kritischen Wertes $G_c(\rho)$ möglich ist, der in Abb. 4.3(b) dargestellt ist. Oberhalb dieser Grenze verursacht die Verwendung feinerer Pulverrohstoffe steilere Sinterpfade.

Für das verwendete monokline ZrO_2 und 3Y-TZP wurde trotz der kleinen Korngröße gefunden, dass der Einfluss der intrinsischen Korngrenzmobilität

auf das Kornwachstum vernachlässigbar ist. Die untersuchten Proben besaßen bei allen ausgewerteten Dichten Korngrößen $> G_c$.

6.2.3 Heißisostatisches Pressen

Neben dem freien Sintern ist auch das heißisostatische Pressen technisch bedeutsam, beispielsweise für die Verdichtung von SiC, Si₃N₄ oder AlN. In diesem Kapitel soll untersucht werden, in wie weit die Ergebnisse für freies und isothermes Sintern (Kap. 4.1) auch auf heißisostatisches Pressen anwendbar sind.

Wenn der isostatische, von außen aufgebrachte Druck σ_m wesentlich größer als die Sinterspannung σ_s des Werkstoffs ist, lässt sich in Gl. 2.18 σ_s vernachlässigen. Da für isostatisches Pressen die deviatorische Spannung $\underline{\underline{\sigma}}' = 0$ ist, ergibt sich für die Verdichtung:

$$-\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \frac{\sigma_m}{K_v}, \quad (6.3)$$

was Gl. 2.21 entspricht, wenn als Triebkraft σ_s gegen σ_m austauscht wird.

σ_m ist aber anders als σ_s unabhängig von Material und Gefüge, insbesondere von Korngröße, Dichte, spezifischer Oberflächenenergie und Dihedralwinkel. Dennoch ergibt sich für das heißisostatische Pressen durch Einsetzen von Gl. 2.27 und Gl. 6.3 eine Verdichtungsrate, die eine ähnliche Form hat wie die freie Sinterrate:

$$-\frac{\dot{\rho}}{\rho} = G^{-n+1} \cdot \mathcal{D}(M, T) \cdot \sigma_m \cdot \tilde{K}_v^{-1}(\rho, \psi). \quad (6.4)$$

Gl. 6.4 ergibt sich formal aus der freien Sinterrate Gl. 2.29 durch folgenden Austausch:

$$n \rightarrow n - 1, \quad \gamma_s \rightarrow -\sigma_m \quad \text{und} \quad \Phi \rightarrow \tilde{K}_v^{-1}. \quad (6.5)$$

So lassen sich die Ergebnisse über isothermes, freies Sintern (Kap. 4.1) prinzipiell auch auf isothermes, heißisostatisches Pressen übertragen. Allerdings können beim heißisostatischen Pressen so hohe Schwindungsraten auftreten, dass das Gefüge von der thermodynamisch stabilen Form abweicht, wie in Kap. 6.5 diskutiert wird.

6.3 Lineare Beschreibung des freien, isothermen Sinterns

In Kap. 4.1 ist beschrieben, dass sich das freie und isotherme Sintern vereinfacht darstellen lässt. Der Sinterpfad $G(\rho)/G_0$ lässt sich auf den reduzierten

Sinterpfad Σ zurückführen, der von Material, anfänglicher Korngröße und Temperatur unabhängig ist und die mikrostrukturellen Details des sinternden Gefüges zusammenfasst.

Damit lässt sich das gekoppelte Differentialgleichungssystem für Verdichtung (Gl. 2.29) und Kornwachstum (2.31) entkoppeln, indem der Sinterpfad nach Gl. 4.6 bzw. 4.7 in die Verdichtungsgleichung eingesetzt wird. Es folgt eine Gleichung, die die Verdichtungsrate unter Berücksichtigung des Kornwachstums angibt. Wie in Kap. 4.1 sind zwei Fälle zu unterscheiden:

(A) $n \neq m$:

$$\left(\frac{\dot{\rho} \cdot (1 \text{ s})}{\Phi \cdot \rho} \right)^{\frac{n-m}{n}} = (-n + m) \cdot A \cdot \Sigma + B^{\frac{n-m}{n}} \quad (6.6)$$

(B) $n = m$:

$$\ln \left(\frac{\dot{\rho} \cdot (1 \text{ s})}{\Phi \cdot \rho} \right) = (-n) \cdot A \cdot \Sigma + \ln B. \quad (6.7)$$

In beiden Fällen sind die Größen A und B definiert durch

$$A(M, T) = \frac{\hat{\mathcal{D}}(M, T)}{\mathcal{D}(M, T)} \cdot (\mathcal{D}(M, T) \cdot \gamma_s(M))^{\frac{n-m}{n}} \quad (6.8)$$

und

$$B(G_0, M, T) = G_0^{-n} \cdot \mathcal{D}(M, T) \cdot \gamma_s(M) \cdot (1 \text{ s}). \quad (6.9)$$

Alle Terme links und rechts des Gleichheitszeichens von Gl. 6.6 bis Gl. 6.9 sind – gegebenenfalls durch Multiplikation mit (1 Sekunde) – einheitenlos.

Für den Fall $n = m$ wird der mit $(n - m)/n$ potenzierte Faktor in A zu 1. A und B sind die zwei Kombinationen von Material M , Temperatur T und anfänglicher Korngröße G_0 , die das freie, isotherme Sintern eines beliebigen Materials bestimmen. Sie ergeben sich aus einer Auftragung der linken Seite von Gl. 6.6 bzw. 6.7 über Σ als Steigung (A) und Achsenabschnitt (B) einer Geraden durch die Messdaten. Eine Gerade ergibt sich jedoch nur, wenn das mikrostrukturelle Modell, durch das die Funktionen Φ und Σ definiert sind, das freie Sintern richtig beschreibt. Mit der Auftragung kann das Sintermodell überprüft werden.

In Abb. 6.2(a) ist die Verdichtung von YZS und ZP in der üblichen Darstellung der Dichte als Funktion der Zeit bei 1120°C nach einer Heizrate von 600 K/h dargestellt. In Abb. 6.2(b) wurden die Funktionen Φ und Σ des für die Simulationen benutzten Sintermodells verwendet (Kap. 2.2.6), um die linke Seite von Gl. 6.7 über Σ darzustellen. Es wurden $\psi = 130^\circ$ und Oberflächendiffusion als Kornwachstumsmechanismus angenommen. Die Dichte

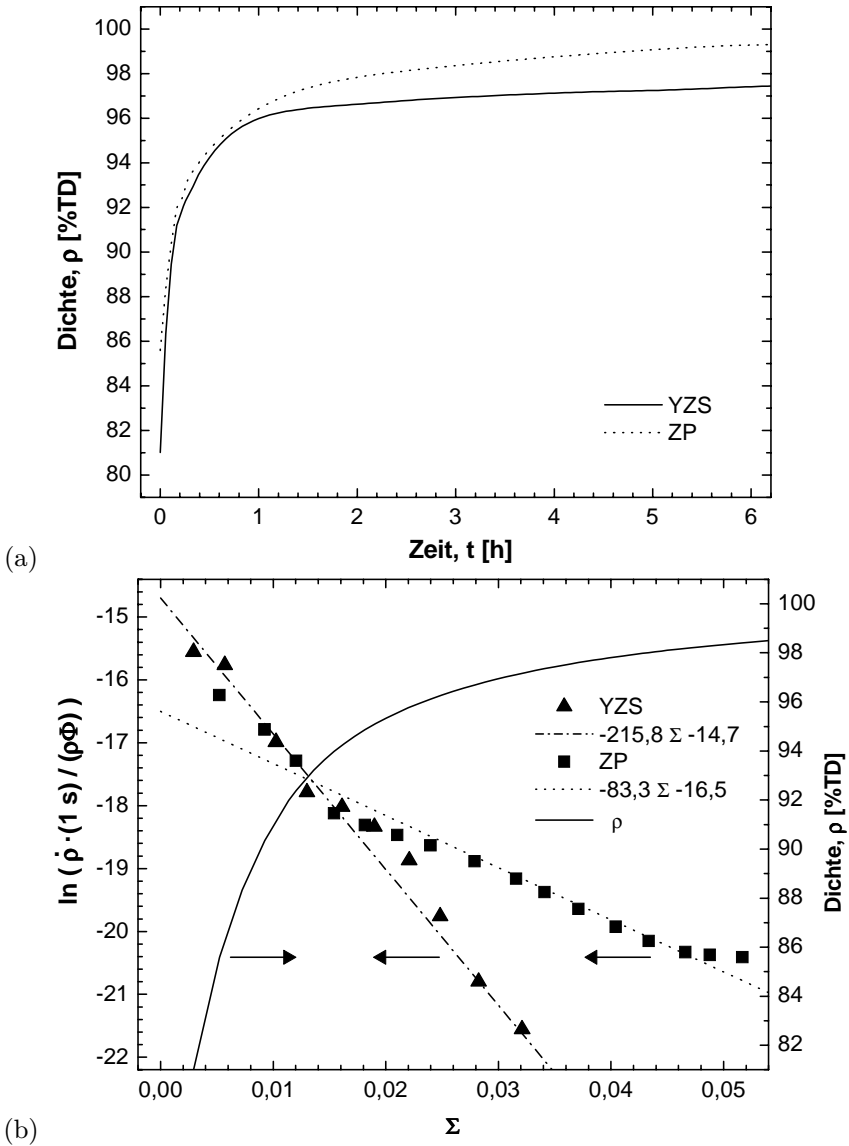


Abbildung 6.2: Schwindung von YZS und ZP bei freiem, isothermem Sintern (a) in üblicher Darstellung als Funktion der Zeit und (b) nach Gl. 6.7. Die eingezeichneten Geraden sind lineare Regressionen der Graphen.

Tabelle 6.1: Diffusionskonstanten für ZrO_2 aus linearer Auftragung in Abb. 6.2 und aus Simulationen nach Tab. 5.2.

		$D_b(1120^\circ\text{C})$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	$D_s(1120^\circ\text{C})$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
YZS	aus Abb. 6.2(a)	$1,3 \cdot 10^{-18}$	$6,7 \cdot 10^{-17}$
	nach Tab. 5.2	$4,0 \cdot 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
ZP	aus Abb. 6.2(b)	$4,2 \cdot 10^{-19}$	$8,8 \cdot 10^{-18}$
	nach Tab. 5.2	$4,9 \cdot 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$

ist ebenfalls eingezeichnet. Der lineare Verlauf der Messdaten zeigt nochmals die Brauchbarkeit des Sintermodells. Abweichungen sind nur bei niedrigen Dichten zu finden, wo die gemessene Sinterrate von ZP größer ist als es das Modell durch Extrapolation der Geraden erwarten lässt. Diese erhöhte Sinterrate wurde bereits in Kap. 6.4.1 festgestellt und diskutiert.

In Abb. 6.2(b) sind die Geraden einer linearen Regression eingezeichnet, von denen A und B bestimmt werden können. Die gemessene Korngröße von YZS bei 70%TD wurde zu $G_0 = 48 \text{ nm}$ gemessen. Wird zudem γ_s mit 1 J m^{-2} abgeschätzt, lassen sich für YZS die Ratenkonstanten $\mathcal{D} = 2,2 \cdot 10^{-36} \text{ m}^6 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\hat{\mathcal{D}} = 1,2 \cdot 10^{-34} \text{ m}^6 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Da bei 1120°C für Korngrenzdiffusion $\mathcal{D} = \Omega \delta_b D_b / (k \cdot 1393 \text{ K})$ und für Oberflächendiffusion $\hat{\mathcal{D}} = \Omega \delta_s D_s / (k \cdot 1393 \text{ K})$ gelten, lassen sich mit Ω , δ_b , δ_s für 3Y-TZP aus Tab. 5.2 die Diffusionskonstanten $D_b(1120^\circ\text{C}) = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_s(1120^\circ\text{C}) = 6,7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ finden.

Simulationen, die in Kap. 5.2.2 vorgestellt wurden und den gesamten Sintervorgang bei Dichten $> 70\%\text{TD}$ umfassten und nicht nur den isothermen Teil, ergaben die in Tab. 5.2 tabellierten Diffusionskonstanten, die bei 1120°C Werte von $D_b(1120^\circ\text{C}) = 4,0 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_s(1120^\circ\text{C}) = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ annehmen.

Analog ergibt sich aus Abb. 6.2(b) mit $G_0 = 58 \text{ nm}$ für ZP $D_b(1120^\circ\text{C}) = 4,2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_s(1120^\circ\text{C}) = 8,8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ verglichen mit $D_b(1120^\circ\text{C}) = 4,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_s(1120^\circ\text{C}) = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für monoklines ZrO_2 aus Kap. 5.2.2. Tab. 6.1 fasst die aus der Auftragung in Abb. 6.2 gefundenen und die aus den Simulationen ermittelten Diffusionskonstanten zusammen.

Die für 3Y-TZP aus Abb. 6.2(b) gewonnenen Diffusionskonstanten sind

um einen Faktor 3 ($D_b(1120^\circ\text{C})$) beziehungsweise 5 ($D_s(1120^\circ\text{C})$) größer als die aus Simulationen bestimmten. Für monoklines ZrO_2 dagegen werden $D_b(1120^\circ\text{C})$ und $D_s(1120^\circ\text{C})$ aus Abb. 6.2(b) um einen Faktor 0,7 bis 0,9 kleiner bestimmt als durch die Simulation. Die Auswertung nach Abb. 6.2(b) basiert auf dem gleichen Sintermodell wie die Simulation. Wesentlicher Unterschied ist aber, dass die Simulation nicht auf isothermes Sintern eingeschränkt ist und Messdaten aus einem größeren Dichtebereich auswerten kann, was zu einer genaueren Bestimmung der Diffusionskonstanten führt. Die Auftragung in Abb. 6.2(b) stellt dennoch eine einfache Möglichkeit dar, Diffusionskonstanten aus Dilatometermessungen zu gewinnen. Der Fehler dieser Methode wird nach den hier vorgestellten Messungen auf einen Faktor 5 geschätzt.

6.4 Mikrostrukturelle Modellannahmen

In Kap. 2.1.3 wurde bereits erläutert, dass die exakte Struktur eines Gefüges normalerweise nicht bekannt ist. Das den Simulationen zugrunde liegende Sintermodell basiert auf einem Modellgefüge, das aus monomodal großen Körnern besteht, die auf einem kubisch raumzentrierten Gitter liegen. Die hergestellten Pulverpackungen weichen sicher von den Modellvorstellungen ab. Hinweise darauf werden in Kap. 6.4.1 diskutiert. In Kap. 6.4.2 werden die mikrostrukturellen Modellannahmen anhand eines Vergleichs von simulierten und gemessenen Korngrößen beurteilt. In Kap. 6.4.3 wird der Einfluss der anisotropen Schwindungen im Verbund auf die Mikrostruktur diskutiert.

6.4.1 Gemessene und simulierte Verdichtungen

Abb. 5.8 zeigt, dass gerade bei Dichten $< 75\%\text{TD}$ die simulierten Schwindungsraten von YZS und ZP kleiner als die gemessenen sind. Da bei diesen geringen Dichten die maximale Temperatur noch nicht erreicht ist, wäre ein möglicher Grund, dass die Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion zu hoch angesetzt wurde. Dadurch würde die simulierte Schwindungsrate bei niedrigeren Temperaturen relativ zu der bei höheren Temperaturen unterschätzt werden. Deshalb wurden weitere Simulationen mit herabgesetzter Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion durchgeführt und D_b^0 , D_s^0 und Q_s erneut angepasst. Jedoch wurde keine bessere Übereinstimmung von simulierten und experimentellen Dichten gefunden.

Möglicherweise finden bei $< 75\%\text{TD}$ Kornumordnungen statt, die zu einer zusätzlichen Schwindung führen, aber nicht vom Modell beschrieben werden.

6.4.2 Gemessene und simulierte Korngrößen

Während die simulierten Verdichtungen und Krümmungen gut mit den gemessenen übereinstimmen, gibt das Sintermodell ein stärkeres Kornwachstum bei hohen Dichten vor, als gefunden wurde. Abb. 6.3 stellt die simulierten Sinterpfade von YZS und ZP dar. Zum Vergleich sind Messdaten als offene Symbole hinzugefügt. Die Anfangswerte bei 70%TD wurden ebenfalls aus Messungen übernommen.

Die simulierten Sinterpfade führen nah an den experimentellen Datenpunkten vorbei. Die Messdaten mit Dichten über 95%TD sind an Proben gemessen, die 8 h bei 1120°C gesintert wurden. Die Simulation liefert am Ende des gleichen Temperaturprogramms Korngrößen, die deutlich über den gemessenen liegen. Das starke, simulierte Kornwachstum wird möglich durch die verhältnismäßig schnelle simulierte Verdichtung für Dichten größer als 75%TD. Dadurch erreichen der Simulation zufolge die Proben früher als experimentell festgestellt das Endstadium des Sinterns (Abb. 5.8), wo starkes Kornwachstum stattfindet.

Wäre dies der einzige Grund, so ließe er sich durch besser angepasste Diffusionskonstanten oder Aktivierungsenergien beheben, was aber nicht gelang.

1. Nach den Ergebnissen von Kap. 4.2.1 kann gerade bei hohen Dichten ein Wechsel des Diffusionsmechanismus stattfinden, der die Kornwachstumsrate kontrolliert. Wenn bei niedrigeren Dichten noch die Poren das Kornwachstum hemmen, wie für das verwendete ZrO_2 herausgefunden wurde, so kann die Mobilität der kleiner werdenden Poren dazu nicht mehr ausreichen. In dem Fall würde für die untersuchten Materialien die intrinsische Korngrenzmobilität M_b die Kornwachstumsrate bestimmen. Das würde gerade bei hohen Dichten zu langsamer wachsenden Körnern führen. In Kap. 5.2.2 wurde beschrieben, wie M_b variiert wurde, um eine bessere Übereinstimmung von simulierten und gemessenen Schwindungen von frei sinternden Proben zu erreichen. Es war jedoch nicht möglich, M_b so anzupassen, dass gleichzeitig das simulierte Kornwachstum bei hohen Dichten und die Schwindungen der Proben mit den experimentellen Daten übereinstimmen.
2. Ein weiterer plausibler Grund für das Überschätzen der Korngrößen liegt in dem vereinfachten Modellgefüge, nach dem die Poren im Endstadium fein verteilt sind, je eine in der Mitte der sechs quadratischen Kontaktflächen eines Korns zu seinen übernächsten Nachbarn (Abb. 2.3(c)). Realistische Gefüge hingegen bestehen aus dichteren und weniger dichten Bereichen. Wird angenommen, dass zu Beginn des mittleren Sinterstadiums keine merkliche Kornumordnung mehr

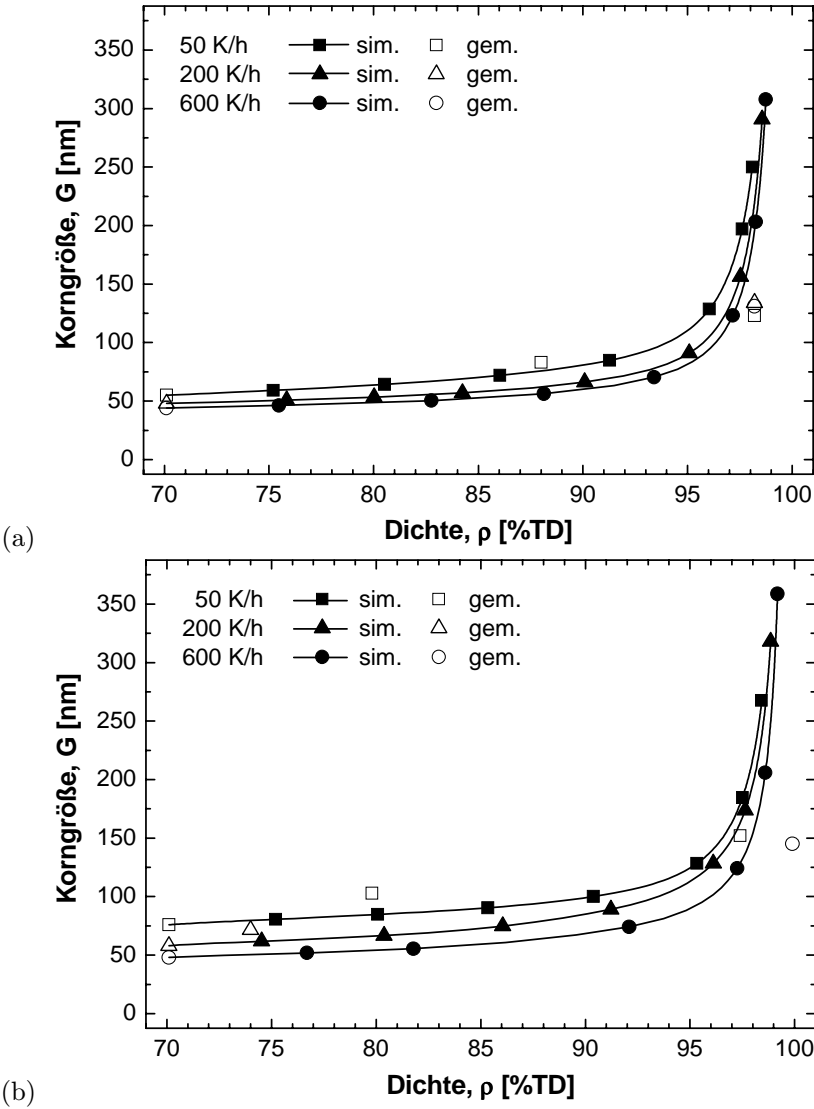


Abbildung 6.3: Simulierte Sinterpfade für (a) YZS und (b) ZP im Vergleich zu den gemessenen Korngrößen.

stattfindet, ergeben sich keine großen Abweichungen zwischen leicht inhomogenen und idealen Gefügen. Das Verhalten eines realen, kompakten Sinterkörpers lässt sich näherungsweise durch Mittelung über die verschiedenen dichten Bereiche beschreiben.

3. Im Endstadium des Sinterns führen kleine, lokale Dichtefluktuationen zu qualitativ verschiedenen Ergebnissen. In einem bereits vollständig verdichteten Bereich eines Gefüges ist keine weitere Schwindung mehr möglich. Das makroskopische Verhalten des Sinterkörpers ergibt sich dann nicht mehr aus der Mittelung über unterschiedlich dichte Teilbereiche. Die weitere Verdichtung von Bereichen mit restlicher Porosität erfordert entweder eine weitere Kornumordnung oder einen Materialtransport aus den dichten Bereichen in die Poren. In beiden Fällen werden die Diffusionspfade gegenüber der vom Modell angenommenen Mikrostruktur deutlich verlängert. In der Simulation kann das dadurch ausgeglichen werden, dass die Korngröße überschätzt wird.

6.4.3 Mikrostrukturelle Anisotropie

In dem Sintermodell, das für die vorliegende Arbeit benutzt wurde, werden isotrope Gefüge angenommen (Kap. 2.2.6). Die Lösungen für die Viskositäten, die für kubisch geordnete Mikrostrukturen erhalten wurden, zeigen zwar eine kubische Anisotropie, wurden aber über alle Raumrichtungen gemittelt, um isotrope Lösungen zu ergeben. Dies entspricht der Vorstellung, dass ein sinternder Körper nicht vollständig geordnet ist, aber aus kleineren geordneten Bereichen besteht, die eine beliebige Ausrichtung besitzen.

Um zu testen, ob die verwendeten Substrate im Grünzustand isotrop sind, wurden Folien vor dem Entbindern mit 10 MPa bei 80°C 3 min zu 3 mm dicken Platten gepresst. Daraus wurden Proben mit Abmessungen von 3 mm x 3 mm x 9 mm ausgeschnitten. Mit herkömmlicher Dilatometrie (Kap. 3.4) wurden an solchen frei sinternden Proben die Schwindungen in allen Richtungen aufgezeichnet. Die Differenz der Schwindungen in verschiedenen Richtungen betrug bei keiner Probe zu keiner Zeit mehr als 0,5% der Anfangslänge. Die Substrate schwinden nahezu isotrop.

Beim Siebdruck von ZP entstehen Scherspannungen, wenn die Paste durch das Sieb gedrückt wird. Möglicherweise entsteht dadurch eine Anisotropie der Dickschicht im Grünzustand. Weder an der Dickschicht noch an frei sinternden Proben, die aus der Paste hergestellt wurden, konnte das überprüft werden. Das Ausgangspulver für ZP besteht jedoch aus weitgehend sphärischen Teilchen. Eine mögliche Anisotropie der daraus hergestellten Grünkörper ist daher gering.

Die Dickschicht schwindet beim Kosintern aufgrund der biaxialen Ver-

bundspannungen anisotrop. Zwischen 70%TD und Sinterende schwindet sie zwischenzeitlich in lateraler Richtung um bis zu 4,8% der Anfangslänge mehr als in z -Richtung. Es ist anzunehmen, dass dadurch die Mikrostruktur anisotrop wird. Allerdings kann ein Teil dieser möglichen Anisotropie durch Kornumordnung ausgeglichen werden, die gerade für nanokristalline Gefüge beobachtet wird [Che96b]. Was dadurch nicht ausgeglichen wird, führt zu einer Veränderung der Kornform. Es steht zur Diskussion, ob eine solche Anisotropie der Körner in der Dickschicht auch die Schwindungsraten deutlich beeinflusst. Aufgrund der kleinen Dehnungsdifferenzen in verschiedene Richtungen beim Kosintern wurde in der vorliegenden Arbeit angenommen, dass die Dickschicht nahezu isotrop ist.

6.5 Grenzen des Modell-Ansatzes

6.5.1 Grenzen der kontinuumsmechanischen Beschreibung

In Kap. 2.2.3 wurde bereits erläutert, dass ein kontinuumsmechanischer Ansatz des Sinterns nicht jedes einzelne Korn eines Gefüges, sondern nur das makroskopische Verhalten eines Körpers beschreibt. Statt der exakten Spannungszustände und Dehnungen jedes Punktes im Gefüge werden nur gemittelte Werte betrachtet, die jedem Punkt im Körper zugeschrieben werden. Durch die Mittelung können mit dem kontinuumsmechanischen Ansatz nur Zustände und Prozesse beschrieben werden, die sich über viele Körner erstrecken. Wenn der Sinterkörper in einer Dimension nur aus wenigen Körnern besteht, gilt dieser Ansatz der Kontinuumsmechanik nicht.

Stech *et al.* [Ste00] untersuchte das Sinterverhalten von nanokristallinen TiO_2 -Filmen mit 80 nm bis 140 nm Dicke auf einem steifen Substrat. Die Verdichtung entsprach den kontinuumsmechanischen Voraussagen, solange die Korngröße kleiner war als die Filmdicke. Nachdem durch Kornwachstum nur noch wenige Lagen von Körnern den Film bildeten, verlangsamte sich die Verdichtungsrate erheblich, und es fand kein weiteres Kornwachstum statt. Dieses Verhalten konnte von keinem kontinuumsmechanischem Sintermodell beschrieben werden.

Die Dicke der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Filme ist dagegen mindestens das 70-Fache des größten nach dem Sintern gemessenen Korndurchmessers. Ein kontinuumsmechanischer Ansatz ist also nach den Ergebnissen von Stech *et al.* [Ste00] möglich.

6.5.2 Einfluss von Scherung

Das uniaxiale Pressen eines Sinterkörpers ohne Pressmatrix, das sogenannte *Sinterschmieden*, ist vielfach als eine Methode untersucht worden, nanokristallines Material zu verdichten (siehe Hague und Mayo [Hag97]). Die aufgebrachte, uniaxiale Spannung besitzt eine isostatische Komponente, die sich der Sinterspannung überlagert und die Verdichtung beschleunigt. Darüber hinaus ist auch ein Einfluss der deviatorischen Spannungskomponente beim Sinterschmieden auf die Verdichtung festgestellt worden; Poren, die deutlich größer sind als die Korngröße, können durch Sinterschmieden verkleinert werden, indem Körner durch Scherung in die großen Poren hinein gleiten [Hag97, Hag99, Bou95]. Wenn ein nanokristalliner Grünkörper herstellungsbedingt einen hohen Anteil solcher großen Poren besitzt, wird seine Verdichtung auch durch Scherung beschleunigt.

Beim Sinterschmieden von nanokristallinem Y-TZP wurde *dynamisches Kornwachstum* beobachtet [Hag97, Bou95], das sich dem vom Modell beschriebenen Kornwachstum (Kap. 2.2.6.4) überlagert und im Endstadium des Sinterns proportional zur Scherung des Materials ist. Dynamisches Kornwachstum wurde ferner bei Kriechversuchen an dichten Proben aus Y-TZP festgestellt [Nie89], die ebenfalls Scherungen unterzogen wurden.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben haben den Simulationen zufolge anisotrope Dehnungen mit $\epsilon_z - \epsilon_0 < 9,5\%$ erfahren. Außerdem enthielten sie weniger als 1,5% Poren mit Durchmessern größer als die Korngröße. Hague und Mayo [Hag97] konnten nur einen geringen Einfluss von anisotropen Dehnungen mit $\epsilon_z - \epsilon_0$ bis zu 22% auf die Verdichtung großer Poren in 3Y-TZP bei 1100°C feststellen, obwohl diese großen Poren 35% des gesamten Porenvolumens ausmachten. In den oben genannten Veröffentlichungen wurden Proben untersucht, bei denen große Poren bis zu 20% des Gesamtvolumens ausmachten. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit weder der Einfluss von Scherung auf das Schließen großer Poren noch dynamisches Kornwachstum berücksichtigt.

6.5.3 Abweichungen von thermodynamisch stabilen Porenoberflächen

Im verwendeten Sintermodell wird zunächst angenommen, dass jeder Punkt auf der Porenoberfläche die gleiche Krümmung besitzt. Dazu muss Material, das zur Oberfläche gelangt, schnell auf ihr verteilt werden. Wenn die Oberflächendiffusion deutlich langsamer ist als die Korngrenzdiffusion, ergeben sich Abweichungen von dieser thermodynamischen Gleichgewichtsform der Poren. Material, das durch Korngrenzdiffusion an den Rand der Korngrenzen zu einer Pore gelangt, kann sich dann dort anhäufen und lokal die

Krümmung der Porenoberfläche und damit die Sintertriebkraft reduzieren. Das tritt vor allem in den frühen und mittleren Sinterstadien auf, wenn die Diffusionswege entlang der Oberfläche lang und die entlang der Korngrenze kurz sind.

Svoboda *et al.* [Svo95] zeigten, dass zwischen 70%TD und 90%TD die Verdichtungsrate der Rate für den Fall thermodynamischer Gleichgewichts-Oberflächen entspricht, auch wenn die Porenform erheblich davon abweicht. Nur die Diffusionskonstante D_b muss korrigiert werden, um der Verringerung der Triebkraft Rechnung zu tragen. Der Korrekturfaktor für D_b lautet

$$\zeta = \left(1 + \frac{G^2 - 8r_b^2}{24r_b^2} \cdot \frac{\Omega\delta_b D_b}{\Omega\delta_s D_s} \right)^{-1}. \quad (6.10)$$

r_b = Radius des kreisförmig angenommenen Sinterhalses

Für den Fall $D_s \gg D_b$ besitzen die Porenoberflächen eine thermodynamisch stabile Form und der ζ ist gleich 1.

Mit dem Korrekturfaktor nach Gl. 6.10 lässt sich die freie Sinterschwindung auch für $(\Omega\delta_s D_s)/(\Omega\delta_b D_b) = 0,001$ beschreiben [Svo95]. Das Verhältnis der Diffusionskonstanten beim Sintern der Proben in der vorliegenden Arbeit sind aus Abb. 6.1 zu entnehmen. Der Korrekturfaktor ist für die gewählten Sintertemperaturen nahezu 1. Er wurde deshalb vernachlässigt.

6.6 Anwendung des Sintermodells

6.6.1 Anpassung von Dehnungen und Dehnungsraten

Stimmen Simulation und Messung perfekt miteinander überein, so sind ihre Dehnungen und Dehnungsraten gleichzeitig angepasst. Weichen Simulation und Experiment dagegen voneinander ab, so sind diese Abweichungen im Allgemeinen für Dehnungen und ihre Raten unterschiedlich stark. Die Frage tritt auf, was von beidem angepasst werden sollte. Das Sintermodell besteht aus Differentialgleichungen für die Dehnungs- und Kornwachstumsraten. Diese hängen aber selber wieder von der Dichte und damit der Sinterschwindung ab. Eine Übereinstimmung von simulierten und gemessenen Sinterraten zu allen Zeitpunkten sagt noch nicht notwendigerweise etwas darüber aus, dass auch die Dichten richtig simuliert wurden. Dehnungen als integrale Größen enthalten mehr Informationen als ihre Raten. Daher wurden die Simulationen darauf angepasst, dass die simulierten Schwindungen – nicht deren Raten – bei freiem Sintern mit den gemessenen gut übereinstimmen.

Damit wurde der Nachteil in Kauf genommen, dass die Dehnungsraten womöglich nicht zu allen Zeitpunkten miteinander übereinstimmen, sondern lediglich so um die gemessenen Werte herum liegen, dass sich die Abweichungen in den Dehnungen ausgleichen.

In Kap. 5.2 sind die Simulationsergebnisse ausschließlich als $\rho(t)$ dargestellt worden. Um weitere Stärken und Schwächen des Sintermodells festzustellen, werden die Simulationsergebnisse in Abb. 6.4 und Abb. 6.5 zusätzlich so dargestellt, wie die Sintergleichungen sie angeben, als dichteabhängige Raten.

Abb. 6.4 (a-c) zeigt die Schwindungsraten von frei sinternden Proben aus Z18 (a), Z59 (b) und YZ29 (c) in Abhängigkeit von der Dichte. In Abb. 6.5 (a-b) ist das gleiche für YZS (a) und ZP (b) dargestellt.

Wesentliche Unterschiede ergeben sich zwischen verschiedenen Temperaturprogrammen. Bei Dichten über 91%TD sintern alle Proben YZS bei einer einheitlichen Temperatur von 1120°C, ZP bereits oberhalb von 86%TD. Die unterschiedlichen Sinterraten für verschiedene Temperaturprogramme resultieren für diese Dichten aus den unterschiedlichen Korngrößen, so wie sie gemessen und als Startwerte für die Simulation benutzt wurden. Diese Unterschiede werden gut von den Simulationen wiedergegeben. Man erkennt jedoch, dass über weite Dichteintervalle die Simulation zu große Raten vorgibt. Dies ist ein Ausgleich für die eher unterschätzten Raten bei Dichten < 75%TD.

6.6.2 Einfluss der Schwerkraft auf die Krümmung der Verbunde

Die Verbunde wurden zur Untersuchung im optischen Dilatometer so auf einen Untergrund gelegt, dass sie sich von ihm abheben, wenn sie eine Krümmung erfahren. Abb. 3.1(b) in Kap. 3.1.5 zeigt schematisch die Seitenansicht eines Verbundes.

Sobald sich die Enden des Verbundes vom Untergrund abheben, wirkt auf sie zusätzlich zur Verbundspannung die Schwerkraft. Die Schwerkraft wirkt einer Krümmung entgegen.

Wenn nur die Mitte eines Verbundes auf dem Untergrund aufliegt, erzeugen dort die Enden des Verbundes ein Moment M_{grav} , das sich abschätzen lässt durch:

$$M_{grav} = \int_0^{L/2} g \rho_{theor} b h x dx. \quad (6.11)$$

Hier bedeuten $L = 25$ mm die Länge des Verbundes, $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$ die

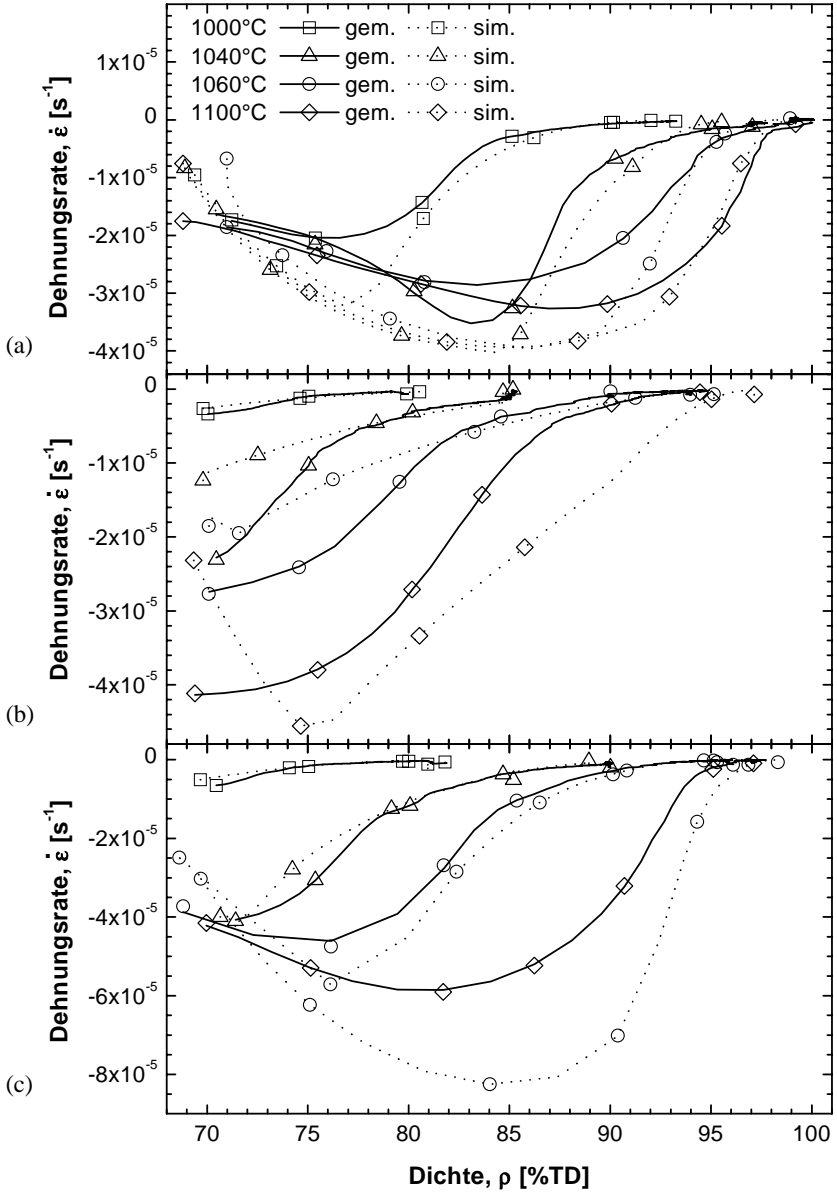


Abbildung 6.4: Gemessene und simulierte Schwindungsraten von (a) Z18, (b) Z59 und (c) YZ29 in Abhängigkeit von der Dichte.

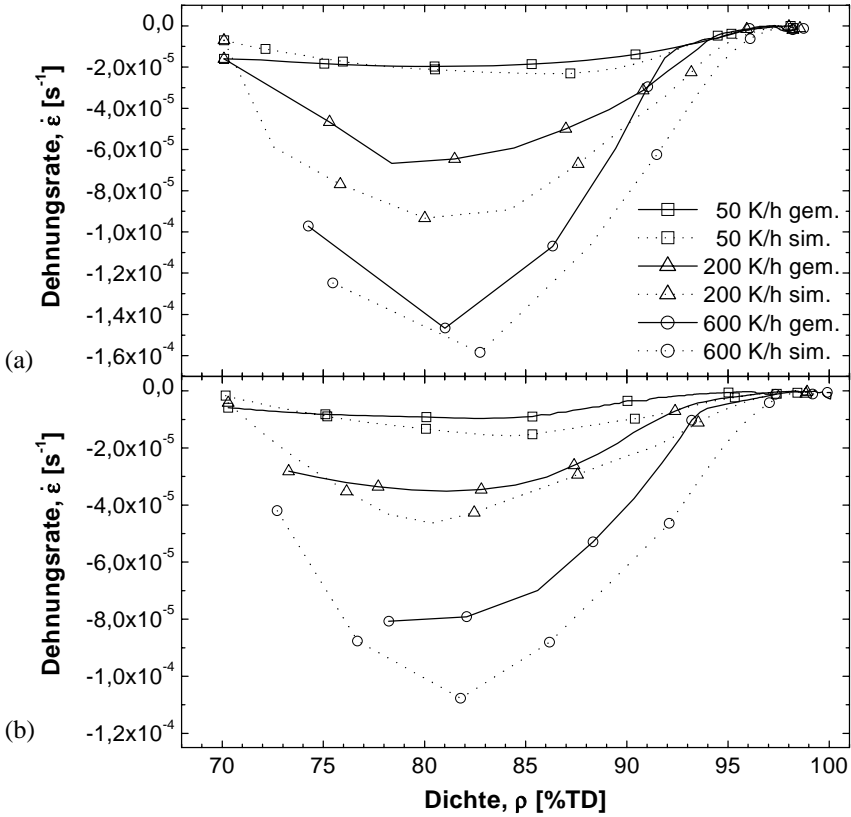


Abbildung 6.5: Gemessene und simulierte Schwindungsraten von (a) YZS und (b) ZP.

Erdbeschleunigung, $\rho_{theor} = 6 \text{ g cm}^{-3}$ die theoretische Dichte von ZrO_2 , $b = 4 \text{ mm}$ die Breite und $h = 0,5 \text{ mm}$ die Höhe des Verbundes.

Das Moment M_r , das die Verbundspannungen erzeugen, lässt sich aus der Krümmungsrate $\dot{\kappa}$ und der Viskosität E_v bestimmen. Nimmt man dazu an, der Verbund sei homogen, so gilt die Abschätzung:

$$M_r = I \dot{\kappa} E_v, \quad (6.12)$$

wobei $I = bh^3/12$ das Trägheitsmoment des Querschnitts bezüglich der Mittelebene des Verbundes bezeichnet. Da die Dickschicht dünn gegenüber dem Substrat ist und einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Schwindung des Verbundes hat, wird $\dot{\kappa} E_v$ für das Substrat ausgewertet. Die Werte lagen bei allen untersuchten Verbunden jederzeit zwischen 10^{14} N m^{-3} und 10^{20} N m^{-3} .

Nach Gl. 6.11 und Gl. 6.12 gilt $M_r > 4,2 \text{ N m} \gg M_{grav} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ N m}$. Der Einfluss der Gravitation auf die untersuchten Verbunde ist also vernachlässigbar.

6.6.3 Absolutwerte von Spannungen und Viskositäten

Bei den hier vorgestellten Untersuchungen wurden keine bekannten Spannungen auf die Proben aufgebracht. Aus dem Schichtaufbau der Verbunde, wurden die Verbundspannungen errechnet. Rückwirkend wurde die Geometrieänderung der Verbunde – ihre Schwindung und Krümmung – unter Einfluss der Verbundspannungen ermittelt. Die vorgestellten Lösungen sind selbst-konsistent und führen zu einer guten Übereinstimmung von vorausgerechneten und gemessenen Geometrieänderungen der Verbunde. Doch sie sind wegen des fehlenden Bezuges auf einen bekannten absoluten Spannungswert nicht eindeutig. Mathematisch zeigt sich dies an der Form der linear-viskosen Grundgleichung Gl. 2.18. Werden darin alle Spannungen und Viskositäten um den gleichen Faktor verändert, so ergeben sich dennoch dieselben Dehnungsraten.

Verhältnisse von Spannungen und Viskositäten sind von einem solchen Faktor unabhängig. Die Dehnungsrate $\dot{\epsilon}^f$ frei sinternder Proben ist selber das Verhältnis der Sinterspannung σ_s zum Dreifachen der Kompressionsviskosität K_v . Auch das Verhältnis von Verbund- zu Sinterspannung σ_r/σ_s ist von der Skalierung unabhängig, wie durch Umformung von Gl. 2.61 deutlich wird. Es hängt nur von den gemessenen Dehnungsraten und dem viskosen Poissonkoeffizienten ab:

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_s} = \frac{\dot{\epsilon}_r - \dot{\epsilon}^f}{\dot{\epsilon}^f} \cdot \frac{1 - 2\nu_v}{1 - \nu_v}. \quad (6.13)$$

σ_r , σ_s , $\dot{\epsilon}_r$, $\dot{\epsilon}^f$ und ν_v können in einer beliebigen Ebene z im Verbund ausgewertet werden.

In der Mitte der untersuchten Substrate ist σ_r/σ_s immer kleiner als 1,9%. Die Verbundspannungen haben somit keinen Einfluss auf das Sinterverhalten des Substrats. In der Dickschicht wächst σ_r/σ_s kurz vor $t = 0$ h auf 29% an, was einen deutlichen Einfluss auf das Sinterverhalten bewirkt. Die isostatische Gesamtspannung $\sigma_m = 2/3 \sigma_r + \sigma_s$ in der Dickschicht ist jedoch immer noch negativ (Druckspannung). So ist es möglich, dass trotz der positiven Verbundspannung die Dickschicht nicht reißt.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Sinterverhalten nanokristalliner Werkstoffverbunde und die Spannungszustände kosinternder Verbunde untersucht. Dazu wurden nanokristalline Pulverrohstoffe aus Y-dotiertem und undotiertem ZrO_2 zu frei sinternden Folien und zu Schichtverbunden verarbeitet. Ein optisches Dilatometer wurde konzipiert und aufgebaut, um die Schwindung frei sinternder Proben sowie Schwindung und Krümmung von Verbunden zu messen.

Die experimentellen Daten wurden mit den Voraussagen eines kontinuumsmechanischen Modells verglichen, das die mikrostrukturelle Entwicklung von nanokristallinem ZrO_2 in den mittleren und späten Sinterstadien auch unter komplexen Spannungszuständen beschreiben kann.

Die Arbeit beleuchtete drei aufeinander aufbauende Fragestellungen:

Wie entwickelt sich die Mikrostruktur unterschiedlich feiner, kristalliner Werkstoffe beim Sintern?

Dem Modell zufolge nimmt die Korngröße im mittleren Sinterstadium nur wenig zu. In allen berechneten Fällen, bei denen nach 640 min isothermem Sintern Dichten über 95%TD erreicht wurden, nahm die Korngröße zwischen 70%TD und 90%TD maximal um einen Faktor 2,5 zu. Es wurde gezeigt, dass die veröffentlichten Sinterpfade nanokristalliner Werkstoffe die Simulationen der vorliegenden Arbeit bestätigen, wenn man die gemessenen Korngrößen

durch die Korngröße bei 70%TD, dem Beginn des mittleren Sinterstadiums, normiert.

Nanokristalline Pulver agglomerieren häufig und erfahren dadurch ein starkes Kornwachstum, das ihren technischen Nutzen herabsetzt und die vollständige Verdichtung verhindern kann. Um zu ermitteln, in wie weit durch eine Verbesserung der Grünkörperherstellung ein geringeres Kornwachstum beim Sintern nanokristalliner Werkstoffe zu erwarten ist, wurden die Sinterpfade von ideal aufgebauten Gefügen für verschiedene Korngrößen im Grünzustand berechnet. Die Sintertemperatur wurde der jeweiligen Korngröße so angepasst, dass nach 640 min isothermem Sintern keine weitere Verdichtung ohne gleichzeitiges, starkes Kornwachstum möglich war.

Bei einer solchen Anpassung der Sintertemperatur kann mit feineren Rohstoffen maximal die gleiche Enddichte erreicht werden wie mit größeren Rohstoffen, wenn Oberflächendiffusion das Kornwachstum bestimmt. Wenn dagegen die intrinsische Korngrenzmobilität das Kornwachstum kontrolliert, können feinere Gefüge höhere Enddichten erreichen, während grobe Gefüge auch nach beliebig langem Sintern nicht vollständig verdichten, weil ihre Korngröße schon vorher unendlich groß wird.

Mit dem Sintermodell wurde bestimmt, unter welchen Bedingungen die intrinsische Korngrenzmobilität oder die Oberflächendiffusion die Kornwachstumsrate bestimmen. Mit abnehmender Korngröße, zunehmender Dichte und zunehmendem Verhältnis von Korngrenzmobilität zur Ratenkonstante der Oberflächendiffusion werden die Poren mobiler, und die Oberflächendiffusion verliert an Einfluss auf das Kornwachstum.

Welche Geometrieänderungen erfahren sinternde, nanokristalline Werkstoffe?

Für das untersuchte ZrO_2 bestimmt trotz der kleinen Korngröße Oberflächendiffusion das Kornwachstum. Proben aus undotiertem ZrO_2 mit Korngrößen von 18 nm und 59 nm bei 70%TD und aus 3Y-TZP mit 29 nm wurden bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1100°C frei gesintert und ihre Verdichtung mit den Ergebnissen von Simulationen verglichen. Nach einer Anpassung der Diffusionskonstanten für Korngrenz- und Oberflächendiffusion sowie der zugehörigen Aktivierungsenergien für beide Materialien wich die simulierte Dichte von der gemessenen nie um mehr als 8%TD und meist weniger als 2%TD ab. Die Größenordnung der gefundenen Diffusionskonstanten stimmt mit Literaturwerten überein. Die Übereinstimmung von simulierten und experimentellen Sinterschwindungen konnte nur unter der Annahme erreicht werden, dass der Einfluss der intrinsischen Korngrenzmobilität auf das Kornwachstum vernachlässigbar ist.

Nachdem die Diffusionskonstanten der beiden Materialien einmal für frei-

es Sintern angepasst waren, konnten die Verdichtung von frei sinternden Proben sowie die Schwindung und die Krümmung von kosinternden Verbunden mit unterschiedlichen Korngrößen, Schichtdicken und Temperaturprogrammen vorausberechnet werden.

Eine Paste aus undotiertem ZrO_2 und eine Folie aus 3Y-TZP wurden zu Proben verarbeitet, die mit 50 K/h und 600 K/h geheizt und bei 1120°C frei gesintert wurden. Je größer die Heizrate war, desto feiner war das Gefüge bei 70%TD und höheren Dichten. Die Korngrößen betrugen zwischen 44 nm und 58 nm für die Proben aus 3Y-TZP und zwischen 48 nm und 76 nm für die Proben aus undotiertem ZrO_2 . Sie wurden als Startwerte für die Simulationen benutzt. Die vorausgerechneten Dichten stimmten mit den gemessenen bei beiden Materialien, allen Korngrößen und allen Heizraten jederzeit innerhalb von 7%TD, meistens innerhalb von 3%TD überein.

Welche Geometrieänderungen erfahren kosinternde, nanokristalline Werkstoffverbunde, und welche Verbundspannungen treten auf?

Mit derselben Paste und derselben 3Y-TZP-Folie wurden durch Siebdruck Schichtverbunde hergestellt und unter denselben Temperaturprogrammen gesintert. Die Dicke der Druckschicht betrug entweder 13 μm oder 44 μm , die der Folie 460 μm .

Durch das Kosintern entstanden keine Schädigungen der Verbunde. Der Einfluss der Dickschicht auf die Schwindung des Substrats war sowohl den Messungen als auch den Simulationen zufolge vernachlässigbar. Die Messungen und die Simulationen ergaben sehr ähnliche Korngrößenentwicklungen der Schichten bei freiem Sintern und Kosintern.

Die Krümmung nahm näherungsweise proportional mit der Dicke des Films zu, hing aber wenig von der Heizrate ab. Daraus folgt, dass die Krümmung durch eine Anpassung des Temperaturprogramms nicht optimiert werden kann. Für Verbunde mit 44 μm dicken Filmen betrugen die Krümmungen bis zu 70 m^{-1} . Der Messfehler betrug 5 m^{-1} . Die simulierten Krümmungen wichen von den gemessenen für alle Schichtdicken, Temperaturprogramme und Zeiten weniger als 15 m^{-1} ab.

Die Simulation lieferte die Spannungszustände und Viskositäten der Schichten im Verbund. Die Sinterspannungen nehmen Werte zwischen -30 MPa und -265 MPa an und werden zu Beginn des Endstadiums maximal. Die Verbundspannungen in der Dickschicht betragen bis zu 23% der Sinterspannung und ändern sich wenig mit der Dicke der Schicht. Im Substrat sind die Verbundspannungen proportional zur Dicke der Dickschicht, aber vernachlässigbar klein gegenüber der Sinterspannung. Die Verbundspannungen sind umso kleiner, je größer die Heizrate ist.

Die vorgestellten Untersuchungen waren Teil eines Projektes zur Verwendung nanokristalliner Rohstoffe für Mehrschichtsysteme. Im Rahmen dieses Projektes trug die vorliegende Arbeit dazu bei, einen funktionsfähigen Kohlenwasserstoff-Sensor für Automobilanwendungen herzustellen.

7.2 Ausblick

Die vorgestellte Analyse der Spannungen in sinternden Verbunden aus nanokristallinem ZrO_2 kann auf andere Werkstoffsysteme erweitert werden. Dazu müssen gegebenenfalls in dem benutzten Sintermodell andere Sintermechanismen berücksichtigt werden. Interessant ist vor allem die Einbeziehung von Volumendiffusion, die das Sintern grober Gefüge dominieren kann, sowie das Flüssigphasensintern, das für die Herstellung von Mikrohybrid-Substraten bedeutsam ist.

Die vorliegende Arbeit beschränkte sich auf die Analyse eindimensional strukturierter Verbunde. Die gleiche Methode kann aber auch auf komplexere Geometrien übertragen werden, wenn die konstitutiven Sintergleichungen in einen Finite-Elemente-Algorithmus integriert werden.

In Fortsetzung dieser Arbeit können die Verbundspannungen mit den Festigkeiten der kosinternden Schichten verglichen werden, um Schadensursachen zu ergründen. Mögliche Wege zur Vermeidung der Schädigungen durch die geeignete Wahl von Temperaturprogramm, Material und Schichtdicken können in Simulationen einfach getestet und auf ihre Wirkung in dem komplexen Zusammenspiel der sich gegenseitig beeinflussenden Schichten untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [Aka00] Akash und M. J. Mayo. „Zr Surface Diffusion in Tetragonal Yttria Stabilized Zirconia”. *J. Mater. Sci.* **35**, 437–442 (2000).
- [All96] A. J. Allen, G. G. Long, H. M. Kerch, S. Krueger, G. Skandan, H. Hahn und J. C. Parker. „Sintering Studies of Nanophase Ceramic Oxides Using Small Angle Scattering”. *Ceramics Int.* **22**, 275–280 (1996).
- [Arz82] E. Arzt. „The Influence of an Increasing Particle Coordination on the Densification of Spherical Powders”. *Acta metall.* **30**, 1883–1890 (1982).
- [Ave89] R. S. Averback, H. Hahn, H. J. Höfler, J. L. Logas und T. C. Shen. „Kinetic and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline Materials”. In B. M. DeKoven, A. J. Gellman und R. Rosenberg, Hrsg., „*Interfaces Between Polymers, Metals, and Ceramics (Materials Research Symposium Proceedings, Bd. 153)*” Seiten 3–12. Materials Research Society, Pittsburgh (1989).
- [Bor85] R. K. Bordia und R. Raj. „Sintering Behaviour of Ceramic Films Constrained by a Rigid Substrate”. *J. Am. Ceram. Soc.* **68** [6] 287–292 (1985).
- [Bor88a] R. K. Bordia und G. W. Scherer. „On Constrained Sintering - I. Constitutive Model for a Sintering Body”. *Acta metall.* **36** [9] 2393–2397 (1988).
- [Bor88b] R. K. Bordia und G. W. Scherer. „On Constrained Sintering - II. Comparison of Constitutive Models”. *Acta metall.* **36** [9] 2399–2409 (1988).
- [Bou95] M. M. R. Boutz, L. Winnubst und A. J. Burggraaf. „Low-Temperature Sinter Forging of Nanostructured Y-TZP and YCe-TZP”. *J. Am. Ceram. Soc.* **78** [1] 121–128 (1995).

- [Bro69] R. J. Brook. „Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth”. *J. Am. Ceram. Soc.* **52** [1] 56–57 (1969).
- [Bro79] P. Bross und H. E. Exner. „Computer Simulation of Sintering Processes”. *Acta Metall.* **27**, 1013–1020 (1979).
- [Bur80] J.E. Burke, K. W. Lay und S. Prochazka. „Effect of MgO on the Mobility of Grain Boundaries and Pores in Aluminum Oxides”. *Mater. Sci. Res.* **13**, 417–425 (1980).
- [Cai97a] P. Z. Cai, D. J. Green und G. L. Messing. „Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects”. *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [8] 1929–1939 (1997).
- [Cai97b] P. Z. Cai und G. L. Messing. „Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, II: Viscoelastic Stress Computation”. *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [8] 1940–1948 (1997).
- [Cam88] C. P. Cameron und R. Raj. „Grain-Growth Transition During Sintering of Colloidally Prepared Alumina Powders”. *J. Am. Ceram. Soc.* **71** [12] 1031–1035 (1988).
- [Che96a] D.-J. Chen und M. J. Mayo. „Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 ”. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [4] 906–912 (1996).
- [Che96b] P. L. Chen und I-W. Chen. „Sintering of Fine Oxide Powders: I, Microstructural Evolution”. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [12] 3129–3141 (1996).
- [Che97] P. L. Chen und I. W. Chen. „Sintering of Fine Oxide Powders: II, Sintering Mechanisms”. *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [3] 637–645 (1997).
- [Chu91] M.-Y. Chu, M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe und R. J. Brook. „Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening”. *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [6] 1217–1225 (1991).
- [Cob61] R. L. Coble. „Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models”. *J. Appl. Phys.* **32** [5] 787–792 (1961).
- [Eva95] A. G. Evans und J. W. Hutchinson. „The Thermomechanical Integrity of Thin Films and Multilayers”. *Acta metall. mater.* **43** [7] 2507–2530 (1995).

- [Exn75] H. E. Exner und G. Petzow. „Shrinkage and Rearrangement During Sintering of Glass Spheres”. In G. C. Kuczynski, Hrsg., „*Sintering and Catalysis*” Seiten 279–293. Plenum (1975).
- [Fin96] M. Finot und S. Suresh. „Small and Large Deformation of Thick and Thin-Film Multi-Layers: Effects of Layer Geometry, Plasticity and Compositional Gradients”. *J. Mech. Phys. Solids* **44** [5] 683–721 (1996).
- [Gar78] R. C. Garvie. „Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals”. *J. Phys. Chem.* **82** [2] 218–224 (1978).
- [Gar90] T. J. Garino und H. K. Bowen. „Kinetics of Constrained-Film Sintering”. *J. Am Ceram. Soc.* **73** [2] 251–257 (1990).
- [Gup72] T. K. Gupta. „Possible Correlation Between Density and Grain Size During Sintering”. *J. Amer. Ceram. Soc.* **55** [5] 276–277 (1972).
- [Hag97] D. C. Hague und M. J. Mayo. „Sinter-Forging of Nanocrystalline Zirconia: I, Experimental”. *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [1] 149–156 (1997).
- [Hag99] D. C. Hague und M. J. Mayo. „Sinter-Forging of Nanocrystalline Zirconia: II, Simulation”. *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [3] 545–555 (1999).
- [Hah93] H. Hahn. „Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides”. *NanoStructured Mat.* **2**, 251–265 (1993).
- [Han84] C. A. Handwerker, R. M. Cannon und R. L. Coble. „Final Stage Sintering of MgO”. In W. D. Kingery, Hrsg., „*Advances in Ceramics, Bd. 10: Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics*” Seiten 619–643, The American Ceramic Society, Columbus, U.S.A. (1984).
- [Han92] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M.-H. Teng und D. L. Johnson. „Combined-Stage Sintering Model”. *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [5] 1129–1135 (1992).
- [Har84] M. P. Harmer. „Use of Solid-Solution Additives in Ceramic Processing”. In W. D. Kingery, Hrsg., „*Advances in Ceramics, Bd. 10: Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics*” Seiten 679–696. The American Ceramic Society, Columbus, U.S.A. (1984).

- [Her50] C. Herring. „Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena”. *J. Appl. Phys.* **21**, 301–303 (1950).
- [Hil96] C. Hillman, Z. Suo und F. Lange. „Cracking of Laminates Subjected to Biaxial Tensile Stresses”. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [8] 2127–2133 (1996).
- [Ho95] S. Ho, C. Hillman, F. F. Lange und Z. Suo. „Surface Cracking in Layers Under Biaxial, Residual Compressive Stress”. *J. Am. Ceram. Soc.* **78** [9] 2353–2359 (1995).
- [How88] C. J. Howard, R. J. Hill und B. E. Reichert. „Structures of the ZrO_2 Polymorphs at Room Temperature by High-Resolution Neutron Powder Diffraction”. *Acta Cryst.* **B44**, 116–120 (1988).
- [Jea97] J. H. Jean und C. R. Chang. „Camber Development during Cofiring Ag-Based Low-Dielectric-Constant Ceramic Package”. *J. Mater. Res.* **12** [10] 2743–2750 (1997).
- [Krö58] E. Kröner. „Die Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls”. *Z. Physik* **151**, 504–518 (1958).
- [Lan99] F. F. Lange. persönliche Mitteilung (1999).
- [Lu93] G.-Q. Lu, R. C. Sutterlin und T. K. Gupta. „Effect of Mismatched Sintering Kinetics on Camber in a Low-Temperature Cofired Ceramic Package”. *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [8] 1907–1914 (1993).
- [McM92] R. M. McMeeking und L. T. Kuhn. „A Diffusional Creep Law for Powder Compacts”. *Acta metall. mater.* **40** [5] 961–969 (1992).
- [Mer] P. Merkert, H. Hahn und J. Rödel. „Comparison of Mechanical Properties of Porous Nanocrystalline and Microcrystalline Ytria”. *J. Am. Ceram. Soc.* (eingereicht).
- [Mil89] K. T. Miller und F. F. Lange. „The Morphological Stability of Polycrystalline Fibers”. *Acta metall.* **37** [5] 1343–1347 (1989).
- [Miz95] Y. Mizuno, A. Kawasaki und R. Watanabe. „Measurement of Non-uniform Sintering Shrinkage of Functionally Gradient Material by Digital Image Processing”. *Metallurgical and Materials Transactions B* **26B**, 75–79 (1995).

- [Nie89] T.-G. Nieh und J. Wadsworth. „Dynamic Grain Growth During Superplastic Deformation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals”. *J. Am. Ceram. Soc.* **72** [8] 1469–1472 (1989).
- [Oka88] Y. Okamoto, J. Ieui, Y. Yamada und T. Nishikawa. „Creep Deformation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia”. In S. Somiya (Hrsg.) „*Advances in Ceramics, Bd. 24*” Seiten 565–571, The Am. Ceram. Soc., Columbus, U. S. A. (1988).
- [Ost99] T. Ostrowski und J. Rödel. „Evolution of Mechanical Properties of Porous Alumina During Hot Pressing”. *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [11] 3080–3086 (1999).
- [Par99] F. Parhami, R. M. McMeeking, A. C. F. Cocks und Z. Suo. „A Model for the Sintering and Coarsening of Rows of Spherical Particles”. *Mechanics of Materials* **31** [1] 43–61 (1999).
- [Pet76] G. Petzow und H. E. Exner. „Particle Rearrangement in Solid State Sintering”. *Z. Metallkunde* **67** [9] 611–618 (1976).
- [Rah95] M. N. Rahaman. „*Ceramic Processing and Sintering*” Seite 398. Marcel Dekker, Inc., New York (1995).
- [Ran95] J. Rankin und B. W. Sheldon. „In situ TEM Sintering of Nano-Sized ZrO₂ Particles”. *Mat. Sci. Eng. A* **204** [1-2] 48–53 (1995).
- [Rie93] H. Riedel und J. Svoboda. „A Theoretical Study of Grain Growth in Porous Solids During Sintering”. *Acta metall. mater.* **41** [6] 1929–1936 (1993).
- [Rie94a] H. Riedel, H. Zipse und J. Svoboda. „Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stresses and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering- II. Diffusional Densification and Creep”. *Acta metall. mater.* **42** [2] 445–452 (1994).
- [Rie94b] H. Riedel, V. Kozák und J. Svoboda. „Densification and Creep in the Final Stage of Sintering”. *Acta metall. mater.* **42** [9] 3093–3103 (1994).
- [Sch98] G. Scheyng. „*Herstellung und Entbinderung nanostrukturierter keramischer Grünkörper aus monoklinem Zirkoniumdioxid*”. Dissertation an der Technischen Universität Darmstadt (1998). Erschienen im Shaker Verlag, Aachen.

- [Sch00] G. Scheying, I. Wüthrl, U. Eisele und R. Riedel. „Dense Monoclinic Zirconia Bodies by Thermoplastic Ceramic Extrusion”. *J. Am. Ceram. Soc.* (eingereicht).
- [Sha86] N. J. Shaw und R. J. Brook. „Structure and Grain Coarsening During the Sintering of Alumina”. *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [2] 107–110 (1986).
- [Srd00] V. V. Srdić, M. Winterer und H. Hahn. „Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis”. *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [4] 729–736 (2000).
- [Ste00] M. Stech, P. Reynders und J. Rödel. „Constrained Film Sintering of Nanocrystalline TiO_2 ”. *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [8] 1889–1896 (2000).
- [Su96] H. Su und D. L. Johnson. „Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering”. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [12] 3211–3217 (1996).
- [Svo94] J. Svoboda, H. Riedel und H. Zipse. „Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stresses and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering- I. Computation of Equilibrium Surfaces”. *Acta metall. mater.* **42** [2] 435–443 (1994).
- [Svo95] J. Svoboda und H. Riedel. „Quasi-Equilibrium Sintering for Coupled Grain-Boundary and Surface Diffusion”. *Acta metall. mater.* **43** [2] 499–506 (1995).
- [Szi74] R. Szilard. „Theory and Analysis of Plates: Classical and Numerical Methods”. In N. M. Newmark und W. J. Hall, Hrsg., „*Civil Engineering and Engineering Mechanics Series*” Seiten 28–37. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1974).
- [Tim25] S. Timoshenko. „Analysis of Bi-Metal Thermostats”. *J. Opt. Soc. Am.* **11**, 233–255 (1925).
- [Yan81] M. F. Yan. „Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics”. *Mat. Sci. Eng.* **48**, 53–72 (1981).

Lebenslauf

Johannes Kanters geboren am 08. Februar 1971 in Krefeld
Reinsburgstraße 160, 70197 Stuttgart
johannes.kanters@gmx.net

Ausbildung

09/1981 – 06/1990	Albertus-Magnus-Gymnasium, Viersen, Abitur
10/1991 – 07/1997	Physikstudium an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Diplom
08/1993 – 05/1994	Stipendium an der Washington State University, Pullman, U.S.A.
09/1997 – 11/2000	Promotionsstudium Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt
04/1999 – 07/1999	DAAD-Forschungsstipendium an der University of California, Sta. Barbara, U.S.A., und der University of Washington, Seattle, U.S.A.

Zivildienst

07/1990 – 06/1991 Individueller Schwerstbehinderten-Betreuer, Krefeld

Berufstätigkeit und Praktika

07/1988 – 08/1989	Dozent für Astronomie, Volkshochschule Viersen
07/1994 – 09/1994	Sprachlehrer für Deutsch und Englisch, Osaka, Japan
07/1995 – 10/1995	Praktikum in der Zentralen Werkstoffforschung der Robert Bosch GmbH, Gerlingen
02/1996 – 07/1997	Verwaltungsmitarbeiter im Studentenparlament der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
09/1997 – 09/2000	Doktorand in der Zentralen Werkstoffforschung der Robert Bosch GmbH, Gerlingen
seit 10/2000	Entwicklungsingenieur im Bereich Abgassensorik, Robert Bosch GmbH, Stuttgart